ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



186. BAND HEFT 6 JUNI 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Kurt L. Mampel, Zeitumsatzformeln für heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 5. 40.)

Manfred von Ardenne, Abbildung feinster Einzelteilchen, insbesondere von Molekülen, mit dem Universal-Elektronenmikroskop. (Mit 8 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 5. 40.)

G. Jander und *H. Spandau*, Die Bestimmung von Molekular- und Ionengewichten gelöster Stoffe nach den Methoden der Dialyse und der freien Diffusion. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 5. 40.)

J. W. Breitenbach und *A. Maschin*, Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen am 3. 6. 40.)

Birger Adell, Die elektrolytische Dissoziation der Zitronensäure in Natriumchloridlösungen. (Eingegangen am 3. 6. 40.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Bonhoeffer**, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Joos**, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. L. Wolf**, Halle/Saale, Marsstraße 16.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Über die Halogen übertragende Wirkung der Kohle.

Von

Georg-Maria Schwab und Friedrich Lober[1].

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 40.)

In einer dynamischen Apparatur wird die Einwirkung von Brom auf Chloroform und auf Wasserstoff in der Gasphase mit Kohle als Katalysator reaktionskinetisch untersucht.

Die Bromierung des Chloroforms setzt bei etwa 180° ein, erreicht bei etwa 350° das thermodynamische Gleichgewicht und fällt dann wieder ab, um bei etwa 500° unmeßbar langsam zu werden.

Berechnung des Gleichgewichtes nach dem dritten Hauptsatz zeigt, daß dieser Abfall nicht auf einem Abfall des Gleichgewichtsumsatzes beruht, sondern eine kinetische Ursache haben muß. Es wird angenommen, daß bei höherer Temperatur die Abnahme der Adsorptionsdichte die Zunahme der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit übertrifft.

Die Bromierung des Wasserstoffes verläuft im leeren Kontaktrohr von 500° ab als homogene Gasreaktion. Mit Kohle als Katalysator ist ihre Geschwindigkeit von 120° ab meßbar und steigt bis 220° monoton an. Sie ist der Wasserstoffkonzentration und der Kohlemenge proportional und steigt mit der Bromkonzentration bis zu einem von ihr unabhängigen Grenzwert an. Bromwasserstoff ist ohne Einfluß.

Die Behandlung dieses Verhaltens nach der Adsorptionstheorie liefert einen Wert von 15 kcal für die scheinbare Aktivierungswärme und eine Schätzung von 20 kcal für die Adsorptionswärme des Broms. Die beiden Partner müssen an verschiedenen Oberflächenbezirken adsorbiert sein.

Zusatz von Platinsalz erhöht die katalytische Wirkung, *Mg*-, *Zn*-, *Al*-, *Fe*-Salze verschlechtern sie in steigendem Maße, ebenso, aber wenig, Auswaschen mit Flußsäure. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Kohle selbst der wirksame Katalysator ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Katalyse an den aktivierten und desaktivierten Kohlen bestätigt neuerlich einen Zusammenhang zwischen Aktivität und Aktivierungswärme, der durch die vermutete Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den aktiven Zentren bei der Herstellungstemperatur gegeben wird. Die so berechnete Herstellungstemperatur stimmt mit der Temperatur der letzten Entwässerung vor den Messungen überein.

Es wird ein Bild der Halogen übertragenden Wirkung der Kohle entwickelt, wonach die Brommolekeln unter Aktivierung zwischen den Sechseckebenen des Graphitgitters adsorbiert werden und mit einer Aktivierungswärme, wie sie Bromatomen zukommt, mit den an den Rändern dieser Ebenen adsorbierten Substratmolekeln reagieren können.

---

[1]) D 19.

Einleitung.

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, ob sich die heute allgemein geltende Anschauung von der heterogenen Katalyse als Kontaktaktivierung durch Valenzbetätigung auch auf eine sehr charakteristische, aber wenig in dieser Hinsicht untersuchte Gruppe von Katalysen ausdehnen läßt, nämlich die Übertragungen von Halogenen nach dem Schema:

$$RH + Hal_2 \rightarrow RHal + HHal$$

bzw.

$$H_2 + Hal_2 \rightarrow 2HHal,$$

die durch Kohle allgemein und erheblich beschleunigt werden.

Um dies zu prüfen, mußte in erster Linie das kinetische Verhalten solcher Reaktionen untersucht werden, die zu einfachen und eindeutigen Endprodukten führen und nicht durch Nebenreaktionen entstellt sein können. Dies ist bei der Bromierung des Chloroforms der Fall. Ebenso einfach, aber, wie sich zeigte, störungsfreier verläuft die Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff. Diese beiden Vorgänge wurden daher mit Aktivkohle als Katalysator untersucht.

Für die Bromierung des Chloroforms liegt anscheinend in der Literatur noch kein Material vor. Hingegen ist die katalytische Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen schon mehrfach, und teilweise in uns interessierender Weise, studiert worden, zumal hier die Kohlekatalyse schon seit 1889 bekannt ist[1]). N. C. Jones[2]) machte zuerst quantitative Messungen, wonach die Umsetzung bei 100° beginnt und bei 200° praktisch vollständig ist. Er vermutete bereits, daß die Kohle das Brom aktiviere, da sie sowohl die Halogenwasserstoffbildung wie die Phosgenbildung katalysiert, nicht aber die Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Eine Arbeit von I. E. Adaduroff und D. W. Germert[3]) braucht hier wegen ihrer phantastischen Grundvorstellungen nicht berücksichtigt zu werden. U. Hofmann und W. Lemcke[4]) studierten die „katalytische Leistung" (d. i. Reaktionsgeschwindigkeit pro Gramm Kontakt bei festgehaltenen Bedingungen) von Graphiten und Aktivkohlen als Mittel zur Charakterisierung der Kohlen. Sie fanden dabei, daß die Reaktion nach nullter Ordnung verläuft und daß die Aktivierungswärme rund

---

[1]) V. Merz und E. Holzmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **22** (1889) 868.
[2]) N. C. Jones, J. physic. Chem. **33** (1929) 1415.
[3]) I. E. Adaduroff und D. W. Germert, J. physic. Chem. Russ. **2** (1931) 735. Chem. Zbl. **1933** (I), 3909.
[4]) U. Hofmann und W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194.

21 kcal beträgt. Vergleiche der katalytischen Leistung nach verschieden starker Aktivierung durch Abbrand, der Leistung verschiedener Präparate sowie der Leistung und der Adsorption von Farbstoffen führen zu der Vorstellung, daß die Reaktion an der Oberfläche der Kristallite stattfindet. Die Verfasser vermuten bereits, daß die Erniedrigung der Aktivierungswärme von der Br_2-Dissoziationswärme von 45 kcal auf den gefundenen Wert auf der aktivierenden Adsorption beruht.

Direkt bestätigt wird diese Ansicht durch den wichtigen Befund von R. JUZA[1]), daß die partielle magnetische Suszeptibilität des Broms bei der Adsorption an Kohle ihr Vorzeichen wechselt, also den sonst für freie Atome charakteristischen Paramagnetismus aufzeigt.

Während unserer Messungen wurde uns eine Arbeit von BRUNS und ZARUBINA[2]) bekannt, die von HOFMANN und LEMCKE etwas abweichende Resultate erhalten zu haben angeben. Nach einem nicht einwandfreien Rechenverfahren finden sie die Reaktionsordnung I und die Aktivierungswärme 30 kcal.

Wir werden auf alle diese Befunde anderer Untersucher später kritisch zurückkommen.

Apparatur.

Wasserstoff oder Stickstoff (siehe weiter unten) aus einer Stahlflasche wurde durch einen verstellbaren Manostaten G (Abb. 1) auf konstante Strömungsgeschwindigkeit gebracht, in D mit Calcium-

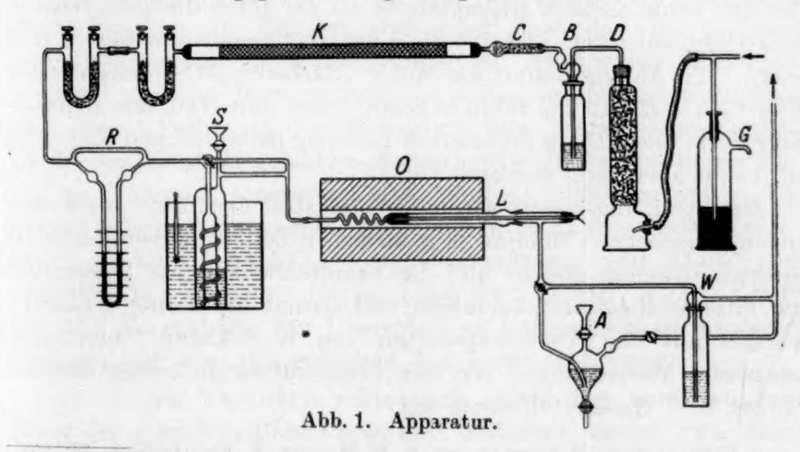


Abb. 1. Apparatur.

[1]) R. JUZA, Angew. Chem. 51 (1938) 354. [2]) BRUNS und ZARUBINA, Acta physicochim. USSR. 8 (1938) 6.

chlorid, in *B* mit Schwefelsäure vorgetrocknet, in *C* mit Glaswolle entnebelt, in *K* mit Kupferoxyd von Sauerstoff befreit und in zwei U-Röhren mit Calciumchlorid und mit Blaugel (trocknet nach unserer Messung wie Schwefelsäure) getrocknet. Über den Strömungsmesser *R* tritt das Gas in den Spiralsättiger *S* ein, in dem es bei durch ein Bad geregelter Temperatur mit Brom (Schering-Kahlbaum, über *KBr* destilliert) oder einer Brom-Chloroformmischung beladen wird. Ein Dreiweghahn erlaubt die Umgehung des Sättigers. Durch einen Schliff, der mit bromierter Karamel-Glycerinpaste[1]) geschmiert ist, ist das Reaktionsrohr *L* von 10 mm ∅ aus Supremaxglas mit Vorheizspirale angeschlossen, das zwischen Glaswollepfropfen den Katalysator enthält und in einem elektrischen Ofen *O* liegt. Durch das jenseits anschließende Schliffstück ist ein Kupfer—Konstantan—Thermoelement in Supremax-Schutzrohr in den Katalysator eingeführt. Durch einen Dreiweghahn kann das Abgas entweder in das Analysengefäß *A* oder in eine Umleitung über die den gleichen Gegendruck erzeugende Schwefelsäure-Waschflasche *W* geleitet werden. Dann tritt es in den Absorber und ins Freie. Das Analysengefäß, ähnlich dem schon von SCHWAB und DRIKOS[2]) beschriebenen, kann von oben mit Reagentien beschickt und durch Öffnen des unteren Hahnes entleert und gespült werden.

Durch gravimetrische und titrimetrische Vorversuche überzeugten wir uns, daß die Sättigung des Gasstromes in *S* vollständig war, daß keine anderen Bromverluste als die durch die katalytischen Reaktionen auftreten, und daß diese die stöchiometrische Menge *HBr* liefern. [Zu Anfang nimmt die Kohle „Carbotox ACS" (siehe weiter unten; 1·3% H_2) 12·7% Brom in adsorbierter, mit Hydrazin reduzierbarer Form und 22% in organischer Bindung (entsprechend 0·28% H_2) auf, bleibt aber dann stationär.]

Der Strömungsmesser wurde für Stickstoff bzw. Luft durch Auffangen gemessener Volumina in gemessenen Zeiten bei verschiedenen Geschwindigkeiten geeicht und die Empfindlichkeit für Wasserstoff bzw. Stickstoffwasserstoffgemische auf Grund des POISEUILLEschen Gesetzes aus den Viscositätswerten von K. SCHMITT[3]) berechnet. Erhebliche Abweichungen von den Stickstoffwerten treten darnach erst bei 70% Wasserstoffzusatz auf.

---

[1]) Siehe auch G.-M. SCHWAB und H. H. MARTIN, Z. Elektrochem. **43** (1937) 617. [2]) G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. (A) **185** (1940) 405. [3]) K. SCHMITT, Ann. Physik **30** (1909) 393, 403.

Versuchsmethodik.

Zuerst wird das Bad um S auf eine bestimmte Temperatur gebracht (meist 10°; $p_{Br_2} = 109$ mm; zuweilen auch 0°; $p_{Br_2} = 65{\cdot}9$ mm; kleine Dampfdrucke stellen sich genauer ein), K angeheizt und die Wasserstoff- (für die Chloroformbromierung Stickstoff-) Bombe soweit geöffnet, daß bei der zu der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit gehörigen Stellung des Manostaten G wenige Blasen Überschuß durch diesen entweichen. Die Hähne sind dabei so gestellt, daß der Gasstrom S und W passiert. Nach einiger Zeit wird A mit der Analysenlösung beschickt und der vorhergehende Dreiweghahn so umgestellt, daß das Gas durch A strömt. In diesem Augenblick wird die Stoppuhr eingeschaltet und die Zeit bis zum Farbumschlag in A gemessen. Diese ganze Analysenoperation wird bis zum Erhalt konstanter Zeiten wiederholt. Sodann wird, je nach der beabsichtigten Versuchsfolge, entweder die Strömungsgeschwindigkeit oder die Ofentemperatur verändert und nach neuerlicher Einstellung konstanter Verhältnisse (was 1 bis 3 Stunden dauern kann) wieder in gleicher Weise analysiert. Es wurden möglichst stets die gleichen Wertescharen von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, um vergleichen zu können. Jede Meßreihe wurde mit dem auf Zimmertemperatur befindlichen Katalysator begonnen, um einen genauen Vergleichswert für die Bromkonzentration des Ausgangsgases zu erhalten.

Die Analyse beruht darauf, daß bei gemessener Strömungsgeschwindigkeit die Zeit ermittelt wird, nach der eine gemessene Lösungsmenge vom Brom aufgebraucht ist. Meist wurde Kaliumjodid vorgelegt und eine bestimmte Menge Natriumthiosulfat hinzugefügt, nach dessen Verbrauch Jodabscheidung bzw. Stärkebläuung auftrat. Da der am Kontakt gebildete Bromwasserstoff die Lösung ansäuern und so Thiosulfat zerstören würde, muß sie außerdem auf p_H 6 gepuffert werden. Es werden also jeweils nach Auswaschen von A 5 cm³ $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$, 4 cm³ Stärkelösung und 45 cm³ einer Pufferlösung eingefüllt, die im Liter 0·3 g $NaOH$, 8·95 g KH_2PO_4 und 22 g KJ enthält. Der Überschuß an Kaliumjodid ist mindestens fünffach, hält also das gebildete Jod leicht in Lösung.

In einigen Versuchen sollte auch neben dem verschwundenen Brom der gebildete Bromwasserstoff bestimmt werden. Da dies in Anwesenheit des großen KJ-Überschusses schwierig gewesen wäre, wurde für diesen Zweck anders verfahren: Das freie Brom wurde

nach der MANCHOTschen Bromometrie[1]) an der Zeit bis zum Aufbrauch einer vorgelegten Menge arseniger Säure gemessen, und sodann konnte in derselben Lösung das gesamte Brom argentometrisch und so der Bromwasserstoff als Differenz ermittelt werden. Es wurden hierzu in A 10 cm^3 einer Lösung von 4·949 g sublimiertem As_2O_3, 7 g $NaOH$ und 80 cm^3 2 norm. H_2SO_4 je Liter eingefüllt, dazu 30 cm^3 H_2O und 1 cm^3 einer 0·1%igen Lösung von Chinolingelb (I) als Indikator[2]). Der Umschlag gelb-farblos ist bei Tageslicht sehr scharf.

(I) [Strukturformel: Chinolin-Rest (N) –CH< mit zwei CO-Gruppen zum Benzolring (Indandion)]

Die Zeiten für den Aufbrauch von gleichen Volumina Thiosulfat bzw. arseniger Säure waren stets gleich. Im Falle der Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff verhielten sich auch die argentometrischen Werte des Gesamtbroms wie die Strömungszeiten, d. h. Brom in anderer Form als HBr und Br_2 verläßt den Katalysator nicht, und es bleibt auch in ihm nichts zurück.

In den folgenden Protokollen werden daher diese Kontrollen, die bei verschiedenen Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten immer wieder gelegentlich eingeschoben wurden, nicht mehr angeführt werden.

Katalysatoren.

Als Katalysatoren dienten fertige Aktivkohlepräparate der Technik von 1 bis 2 mm Korngröße, die vor Gebrauch erst über Phosphorpentoxyd und dann im Reaktionsofen in situ 2 bis 3 Stunden bei 300° im trockenen Luft- oder Stickstoff- oder für die Wasserstoffbromierung Wasserstoffstrom getrocknet wurden.

Für die Chloroformbromierung wurden die Präparate Carbotox ACS und Carbotox A II sowie Supersorbon VI verwandt, von denen das erste am aktivsten, das letzte katalytisch ganz unwirksam war. Für die Wasserstoffbromierung wurde daher nur Carbotox ACS benutzt sowie zum Vergleich die folgenden daraus erhaltenen Präparate:

„Desaktivierte Kohle": Carbotox ACS 10 Minuten mit fünffach verdünnter Flußsäure, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. „Eisenkohle", „Zinkkohle", „Magnesiumkohle",

[1]) Als Manuskript gedruckt, Technische Hochschule München.

[2]) G. JANDER und JAHR, Sammlung Göschen 221 (1935).

„Aluminiumkohle“ und „Platinkohle“ wurden erhalten, indem Carbotox ACS etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit einer 1 bis 2%igen Lösung der Chloride oder Bromide der betreffenden Metalle unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoffsäure stehen gelassen und dann mit Wasser ausgewaschen wurde.

Ferner wurden geprüft:

„Blaugel“: ein technisches Silicagelpräparat, das (zur Anzeige der Wassersättigung) mit einem Kobaltsalz präpariert ist. „Platingel“: 3 g Silicagel, behandelt, wie bei Platinkohle beschrieben. Das Produkt ist fast farblos.

Bromierung des Chloroforms.

Vorbemerkungen.

Es wurde in *S* eine äquimolekulare Mischung von in der beschriebenen Weise gereinigtem Brom und von mit konzentrierter Schwefelsäure geschütteltem und destilliertem Chloroform (z. B. 17·1 cm³ Brom und 26·7 cm³ Chloroform) gefüllt und mit Stickstoff über den Katalysator geführt, unter Messung des abströmenden Broms in der angegebenen Weise.

Über die Sättigungsdrucke über Brom—Chloroform-Gemischen scheint nichts bekannt zu sein. Wir haben daher mit der Überführungsmethode beide Komponenten im gesättigten Dampf bestimmt, und zwar das Brom durch Titration sowohl im Analysengefäß *A* wie in einem durch zwei Hähne verschließbaren Wägegefäß und das Chloroform durch Auswägen des letzteren und Differenzbildung. Es ergaben sich für eine Badtemperatur von 10° C unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur des leeren Ofens *O* für Brom 87 mm und für Chloroform 63 mm, während die Einzeldampfdrucke 109 bzw. 100 mm betragen. Man sieht, daß beide Komponenten gegenseitig ihre Dampfdrucke herabsetzen, daß diese Verminderung aber im äquimolekularen Gemisch das Chloroform stärker betrifft. Man sieht ferner leicht, daß die beiden Partialdruckkurven konkav gegen die Konzentrationsachse verlaufen müssen. In den folgenden Versuchen dient also immer ein Gemisch von rund $3Br_2+2CHCl_3$ als Ausgangsgemisch.

Versuchsergebnisse.

Es wurde stets bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes von 10·5 cm³/Min. gearbeitet und jeweils die Temperatur auf-

oder abwärts variiert. Ein Beispiel einer solchen Meßreihe sei ausführlich (Tabelle 1), die anderen nur in ihren Ergebnissen wiedergegeben. Die Zeit zum Aufbrauch von 10 cm³ $^{1}/_{10}$ norm. Thiosulfat, multipliziert mit der Strömungsgeschwindigkeit, gibt das Gasvolumen V, in dem $^{1}/_{1000}$ Äquivalent Brom enthalten ist. Sein reziproker Wert ist der Konzentration proportional. Die Differenz der jeweiligen Konzentration in diesem relativen Maße $1/V$ und der Konzentration im reaktionslosen Gebiet $1/V_0$ ist ein Maß der Konzentrationsänderung durch Reaktion, also bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 1.

Katalysator: Carbotox ACS, 1 g = 2·5 cm Schicht. Bad 10·8°. $p_{Br_2} = 113$ mm. Zimmer 19 ÷ 20·5°. Strömung 10·5 cm³/Min. Stickstoff. Vorlage je 2 cm³ $Na_2S_2O_3/10$, umgerechnet auf 10 cm³. (Es werden nur die jeweils konstanten Endwerte angeführt.)

°C	Zeit	Stickstoff V (cm³)	$\frac{10^3}{V}$	$10^3(1/V_0 - 1/V) \approx dx/dt$
538	11′ 20″	116	8·60	0
511	11′ 45″	119·7	8·34	0·26
478	12′ 41″	129·3	7·72	0·88
445	14′ 20″	146	6·84	1·76
406	19′ 19″	197	5·07	3·53
368	25′ 26″	259·5	3·85	4·65
328	24′ 26″	249	4·01	4·59
284	19′ 30″	199	5·02	3·58
228	14′ 04″	143·4	6·96	1·64
221	12′ 08″	123·9	8·06	0·54
167	11′ 29″	117·2	8·51	0·09
63	11′ 32″	117·7	8·48	0·12

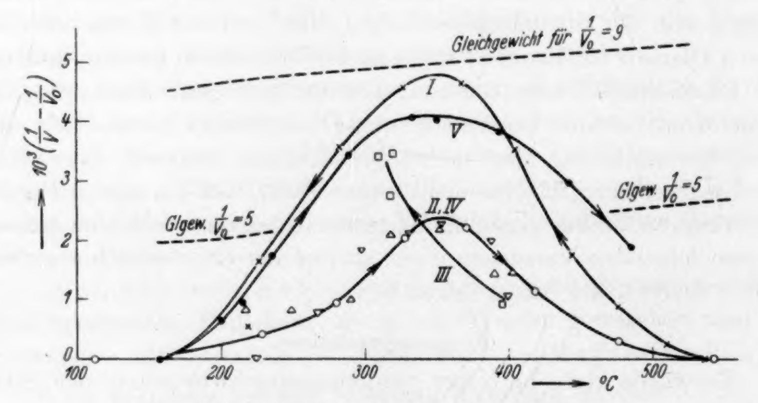


Abb. 2. Bromierung des Chloroforms.

Diese Meßreihe ist als Kurve I in Abb. 2 eingezeichnet. Die sämtlichen Kurven bedeuten folgende Messungen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Kurve Nr.	Katalysator	Menge g	Schicht cm	p_{Br_2} mm	$\frac{10^3}{V_0}$	Bezeichnung
I	Carbotox ACS	1	2·5	113	8·6	×
II	„ ACS	1	2·5	66	4·96	⊙
III	„ ACS	2·2	5·5	111	9·6	□
IV	„ A II	1·7	3·5	115	9·55	aufw. △, abw. ▽
V	„ ACS	0·9	2·3	109	8·7	●

Wie man sieht, läuft stets die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Temperaturmaximum, das nun erklärt werden muß.

Besprechung.

Eine Möglichkeit, das Maximum zu deuten, wäre die, daß die Verhältnisse ähnlich liegen, wie bei der Synthese des Schwefeltrioxyds nach dem Kontaktverfahren. Dort steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen zunächst in normaler, kinetisch begründeter Weise an, aber nur, bis der Gleichgewichtsgehalt an Schwefeltrioxyd erreicht ist; von da an nimmt die SO_3-Konzentration, die in bestimmten Zeiten erreicht wird, wieder ab, weil die Reaktion exotherm ist und daher durch Temperaturerhöhung in thermodynamisch zu begründender Weise zurückgedrängt wird.

Um diese Auffassung für unseren Fall zu prüfen, ist die Kenntnis des Gleichgewichtes

$$CHCl_3 + Br_2 \rightleftarrows CBrCl_3 + HBr$$

erforderlich. Literatur hierüber haben wir nicht finden können und daher orientierende Werte nach dem Nernstschen Wärmesatz berechnet.

Außer der Dissoziationswärme des Broms in Atome von 45·2 kcal und der des Bromwasserstoffes von 80·5 kcal brauchen wir hierzu die Bindungswärmen $C-H$ und $C-Br$. Für beide gibt Landolt-Börnstein je zwei Werte an, je nach der zugrunde gelegten Festigkeit der $C-C$-Bindung. Für uns kommt nur die Differenz in Betracht, also der Wert $(C-H)-(C-Br) = 93-59 = 34$ oder $99{\cdot}7 - 65{\cdot}3 = 34{\cdot}4$. Die ganze Reaktion der Trichlorbrommethanbildung wird damit schwach endotherm mit 1·3 bzw. 0·9, im Mittel 1 kcal.

Schon hieraus ergibt sich die Unanwendbarkeit des ganzen Gesichtspunktes für unseren Fall. Der Abfall der Reaktionsgeschwindig-

keit mit einem negativen Temperaturkoeffizienten von 22 kcal (siehe weiter unten) kann nicht durch ein fast temperaturunabhängiges und sogar schwach endothermes Gleichgewicht hervorgebracht sein. Quantitativ liegen die Verhältnisse folgendermaßen:

Mit den konventionellen chemischen Konstanten 3·2 für Brom[1]) 2·67 für HBr[2]) und 3 für $CHCl_3$ und $CBrCl_3$ (üblicher roher Schätzungswert) wird

$$\log K_p = + \frac{1000}{4{\cdot}57\,T} - 0{\cdot}53$$

und so (Tabelle 3).

Tabelle 3.

für °C	$\log K_p$	für °C	$\log K_p$
527	−0·256	177	−0·043
327	−0·165	127	+0·02
277	−0·13	77	+0·095
227	−0·09	27	+0·2

K_p ist also immer rund 1 und daher der Umsatz rund die Hälfte. Die genauen Gleichgewichtswerte für den Bromrest

$$\frac{Br_2}{Br_2 + HBr} = \frac{1}{1 + \sqrt{K_p}}$$

(die gegen die Unsicherheit in K_p recht unempfindlich sind) sind in Abb. 2 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man sieht, daß Kurve I und V das Gleichgewicht im Maximum fast erreichen, ebenso Kurve II das zu ihr gehörige, daß aber der Abfall bei höheren Temperaturen zu weit geringeren als Gleichgewichtsumsätzen führt. Er muß daher eine rein kinetische Ursache haben.

Wir kennen in der Hydrierung des Äthylens an Nickel und vermutlich auch an Kupfer und Platin eine Reaktion, bei der ein ähnliches Verhalten kinetisch zu begründen ist[3]). Dort kommt das Maximum auf folgende Weise zustande: Bei niederen Temperaturen ist die Katalysatoroberfläche mit Äthylen gesättigt und die Adsorption daher unabhängig von der Temperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt dann gemäß der Aktivierungswärme q exponentiell an. Bei höheren Temperaturen hält dieser Anstieg zwar an sich an, wird aber überkompensiert durch die nunmehr nicht mehr gesättigte und

---

[1]) GMELIN, Bd. VII. S. 81. [2]) O. SACKUR, NERNST-Festschrift. Halle 1912. S. 416, 423. [3]) Siehe besonders G.-M. SCHWAB und H. ZORN, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 169.

daher mit steigender Temperatur fallende Adsorption. Für den ganzen Abfall ist dann die Differenz der Aktivierungswärme q und der Adsorptionswärme λ, also $q-\lambda$, maßgebend[1]).

Um ein Zahlenbeispiel zu geben, errechnen wir z. B. aus Kurve I für den ansteigenden Ast

$$q = 13{\cdot}7 \text{ kcal}$$

und für den absteigenden Ast

$$\lambda - q = 22 \text{ kcal},$$

somit

$$\lambda = 35{\cdot}7 \text{ kcal}.$$

Den q-Wert können wir einfach als die scheinbare Aktivierungswärme unserer Reaktion ansprechen (siehe S. 347), während wir über den λ-Wert nicht sagen können, welchem der beiden Substrate er zugehört.

Es sei noch das Verhältnis der verschiedenen Kurven zueinander betrachtet. Kurve I und V unterscheiden sich nur durch kleine Altersunterschiede des Kontaktes. Anscheinend ist der Abfall, also die Adsorption, hiergegen besonders empfindlich. Kurve III und IV liegen erheblich unterhalb I, obgleich sie mit denselben Partialdrucken gemessen wurden, offenbar weil die Katalysatoren, obgleich mehr, doch unwirksamer waren. Kurve II erhebt sich nur zur halben Höhe der Kurve I, da die Partialdrucke hier halb so groß sind (siehe $1/V_0$ in Tabelle 2). Die Reaktion verläuft demnach insgesamt nach erster Ordnung.

Daß die beschriebenen Verhältnisse für den Kohlekontakt charakteristisch sind, geht daraus hervor, daß die Reaktion an dem leeren Glasrohr, die bei 400° merklich wird, bis 550° keine derartigen Anomalien zeigt, ebensowenig die an einem Kupfer- bzw. Kupfer(II)-bromid-Kontakt, die bei 200° beginnt. (Thalliumbromid, das ebenfalls erprobt wurde, erwies sich als wirkungslos, ebenso das Kohlepräparat „Supersorbon VI".) Wegen der Nähe des Gleichgewichtes und der vermutlich dadurch bedingten weiteren Verwicklung der reaktionskinetischen Verhältnisse wurde diese Reaktion nicht weiter studiert, sondern als einfachstes Modell der bromübertragenden Eigenschaften der Kohle die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen untersucht.

---

[1]) Vgl. dazu HINSHELWOOD, Chemical Reactions in gaseous Systems, Oxford 1933 oder SCHWAB, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931 und New York 1938.

Bromierung des Wasserstoffs.

Vorbemerkungen.

Die Stickstoffbombe wurde durch eine Wasserstoffbombe, das Chloroform—Brom-Gemisch durch reines Brom ersetzt und im übrigen das Versuchs- und Analysenverfahren völlig beibehalten, also einfach der Bromverbrauch gemessen. Daß die Bromwasserstoffbildung diesem immer völlig entsprach, wurde schon erwähnt. Bei dieser Reaktion kam es aber nicht auf die erste Orientierung über ihr Temperaturverhalten, sondern möglichst auf eine vollständige kinetische Analyse an. Hierzu mußten die Partialdrucke der Komponenten einzeln variiert werden. Der Einfluß des Partialdruckes des Wasserstoffes wurde in einer Versuchsreihe geprüft, bei der die Wasserstoffbombe durch einen Gasometer ersetzt wurde, der Gemische von Wasserstoff mit Stickstoff enthielt, derart jedoch, daß auch das wasserstoffärmste Gemisch (14% = 100 mm H_2) immer noch eben stöchiometrisch in bezug auf HBr zusammengesetzt war. Der Partialdruck des Broms wurde einmal durch Veränderung der Badtemperatur in S, im übrigen aber einfach dadurch variiert, daß bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, also verschiedenem Umsatz und damit Bromrest gemessen wurde. Alle diese Variationen wurden natürlich bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Sämtliche Messungen zur Aufklärung der Kinetik bedienten sich des nicht weiter präparierten Carbotox ACS in einer Menge von 1 g oder 2·5 cm Schichtdicke. Die Reaktion setzt etwa 200° tiefer ein als die mit Chloroform.

Auswertung.

Da es bei der guten Reproduzierbarkeit der Messungen nicht nur mehr auf einfache Feststellung der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes im relativen Maß ankam, sondern auf möglichst eingehende Festlegung der Kinetik, mußte die Auswertung möglichst exakt vorgenommen werden.

Die strengste Auswertung dynamischer Meßreihen wäre die von G. Damköhler[1]) vorgeschlagene. Sie berücksichtigt die Veränderlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und gegebenenfalls der Strömungsgeschwindigkeit längs der Katalysatorschicht streng und integriert daher über diese. Die praktische Auswertung geht aber über

[1]) G. Damköhler, in A. Eucken und M. Jakob, Der Chemieingenieur, Band III, Teil 1, S. 359.

den Differentialquotienten des Kehrwertes einer Meßgröße, und dies bedeutet leider eine starke Beanspruchung der Meßgenauigkeit. Wir konnten so zwar den allgemeinen Habitus der Kurven erkennen, aber nicht quantitativ rechnen. Es erwies sich als vorteilhaft, die Variation der örtlichen Geschwindigkeit längs der Katalysatorschicht zu vernachlässigen und dafür unmittelbarere Meßwerte zu benutzen.

Hierzu setzen wir einfach die Differenz statt des Differentials:

$$\text{Statt } \frac{1}{v} = \int_{c_{ja}}^{c_{je}} \frac{-dc_j}{U(c_j)} \quad \text{also} \quad \frac{1}{v} = \frac{c_{ja} - c_{je}}{U} \quad \text{bzw.} \quad U = v(c_{ja} - c_{je}),$$

wo, in Anlehnung an DAMKÖHLER (loc. cit.), die Zeichen bedeuten:

v die Volum-Strömungsgeschwindigkeit in cm^3/min,

U die Reaktionsgeschwindigkeit für die ganze Katalysatorschicht in Mol/Min.,

c_{ja} die Anfangs-, c_{je} die End(Abgas-)konzentration des Broms in Mol/cm^3.

Die Berechtigung dieses Verfahrens geht aus den Messungen mit variierter Schichtdicke hervor, die auf S. 339 wiedergegeben sind.

Die c_j messen wir (vgl. S. 325/26) aus der Zeit τ, nach der 5 cm^3 $^1/_{10}$ norm. $S_2O_3^{2-}$ (bzw. AsO_3^{3-}) verbraucht sind. Da ein Mol Brom 20 l $^1/_{10}$ norm. Lösung entspricht, so treten in τ Min. $^1/_{4000}$ Mol aus. In derselben Zeit strömen $v\tau$ cm^3 Gas, so daß die Konzentration

$$c_j = \frac{1}{4000\, v\tau} \text{ Mol/cm}^3$$

ist.

Dieses c_j ist ein c_{ja}, wenn der Ofen kalt ist, ein c_{je}, wenn er auf Reaktionstemperatur ist.

Zur Bestimmung von v messen wir die Strömungsgeschwindigkeit v_{H_2} des Wasserstoffes, bevor er mit Brom verdünnt wird. Die gesamte Strömungsgeschwindigkeit am Kontakt ist demnach:

$$v = v_{H_2} \frac{715 + p_{Br_2}}{715},$$

wo p_{Br_2} der Dampfdruck des Broms bei der Temperatur des Bades S ist, 715 der Münchener mittlere Barometerstand.

Versuchsergebnisse.

A. Die Reaktion im leeren Rohr.

Für die Blindmessungen wurde das Supremaxrohr nur mit den sonst zum Festhalten des Katalysators dienenden Glaswollpfropfen beschickt. Es wurden folgende Werte erhalten (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Temp. Bad S	Temp. Ofen	v_{H_2} $\frac{cm^3}{Min.}$	p_{Br_2} mm	v	τ Min.	c_{ja} 10^5	c_{je} 10^5	U 10^5	Umsatz %
5		20				1·90		0·565	0	0
1		200				1·90		0·565	0	0
2	10	300	20·2	109	23·26	1·90	0·565	0·565	0	0
3		500				3·58		0·300	6·16	47
4		550				12·0		0·089	11·1	84

Man sieht, daß die Reaktion erst gegen 500° einsetzt, in dem mit der Katalyse zu bestreichenden Gebiet bis 220° also gegenüber der Kohlekatalyse ganz unmerklich ist.

Man kann nun fragen, ob diese Blindreaktion eine Glaskatalyse oder die homogene thermische Bromwasserstoffbildung darstellt. Um dies zu entscheiden, ziehen wir den Temperaturkoeffizienten zum Vergleich heran. Wir berechnen das k der BODENSTEIN-LINDschen Gleichung der homogenen Bromwasserstoffbildung:

$$U = \frac{k[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{5 + 2([HBr]/[Br_2])}$$

mit Hilfe der Konzentrationen der drei Gase:

° C	$[HBr]$ dm	$[Br_2]$ dm	$[H_2]$ dm	U 10^5	k 10^5
500	1·02	0·58	5·55	6·16	12·7
550	1·83	$0{\cdot}17_5$	5·15	11·1	134

Der Temperaturkoeffizient dieses k ergibt eine scheinbare Aktivierungswärme von

$$q_s = 60 \text{ kcal}.$$

Der experimentelle Wert von BODENSTEIN[1]) beträgt $q_s = 41$ kcal.

Man sieht an unserem Wert von 60 kcal, daß es sich keinesfalls um eine positive Wandkatalyse unter Herabsetzung der Aktivierungswärme handelt; andererseits ist die Übereinstimmung mit der Theorie der homogenen Reaktion nicht unbefriedigend, wenn man bedenkt, daß k sehr empfindlich gegen Fehler in U und überdies der Temperaturbereich sehr eng ist.

B. Einfluß der Bromkonzentration.

Bei rund 9° Badtemperatur des Sättigers, d. h. 100 mm Brom und daher großem, fast konstantem Überschuß an Wasserstoff wurden

[1]) Vgl. GMELIN, Bd. 7, Brom.

die Werte der Tabelle 5 gemessen. In Abb. 3 sind diese Werte von U gegen c_{je} eingezeichnet. Die Tabelle 5 diene zugleich als Ausweis der Versuchsführung und -genauigkeit; in Zukunft seien nur mehr die Abbildungen mitgeteilt.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Temp. Bad S	Temp. Ofen	v_{H_2} $\frac{cm^3}{Min.}$	p_{Br_2} mm	v	τ Min.	c_{ja} 10^5	c_{je} 10^5	U 10^5
200	8·5	20	5·05	101	5·76	7·60		0·572	0
201	8·5	20	10·1	101	11·50	3·80		0·572	0
201	9·5	20	20·2	107	23·05	1·90		0·571	0
202	8·5	20	40·4	101	46·15	0·95		0·571	0
203	8·5	20	50·5	101	57·60	0·76		0·572	0
202	9·0	121	5·05	104	5·78	8·57		0·505	0·39
203	9·0	121	10·1	104	11·57	4·30		0·503	0·79
220	9·5	123	20·2	107	23·20	2·117		0·510	1·44
221	9·5	123	40·4	107	46·40	1·017		0·532	0·86
204		140	5·05		5·78	20·17		0·214	2·06
205		140	10·1		11·57	6·42		0·331	2·79
204	9·0	142	20·2	104	23·15	2·33	$0·571_5$	0·464	2·50
205		142	40·4		46·20	1·083		0·498	3·42
206			5·05		5·78	> 300		< 0·014	> 3·22
207			10·1		11·58	> 200		< 0·011	> 6·49
206	9·0	163	20·2	104	23·15	4·233		0·255	7·34
207			30·3		34·70	2·00		0·360	8·30
208			40·4		46·25	1·416		0·382	8·79
209			50·5		57·85	1·00		0·432	8·10
208			10·1		11·58	> 200		< 0·011	> 6·49
210			20·2		23·00	$22·08_3$		0·049	12·00
211			30·3		34·50	5·066		0·143	14·79
212	8·0	180	40·4	99	46·00	2·216		0·252	14·69
213			50·5		57·50	1·400		0·313	14·90
214			60·6		69·00	1·117		0·325	17·05
215			30·3		34·5	24·25		$0·229_9$	18·7
216			40·4		46·0	8·23		$0·066_3$	23·2
217	8·0	202	50·5	99	57·5	3·67		$0·119_3$	26·0
218			60·6		69·0	2·43		$0·149_1$	29·2
219			70·7		80·5	1·75		$0·177_2$	33·6

Das allgemeine Verhalten ist demnach so, daß bei rascher Strömung — kleiner Umsetzung, hoher Bromkonzentration — die Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder Temperatur einen etwa konstanten Wert hat, um bei langsamer Strömung — hohem Umsatz, daher geringer Bromkonzentration — abzufallen. Es liegt nahe, in dieser Veränderlichkeit den Einfluß der Bromkonzentration zu sehen.

Ehe aber die Messungen in diesem Sinne ausgewertet werden, muß geprüft werden, ob es sich nicht vielmehr um einen hemmenden

Einfluß der Bromwasserstoffkonzentration handelt, da ja bei unserer Versuchstechnik mit geringen Bromkonzentrationen hohe Bromwasserstoffkonzentrationen Hand in Hand gehen. Bromwasserstoff hemmt bekanntlich seine eigene homogene Bildung deutlich.

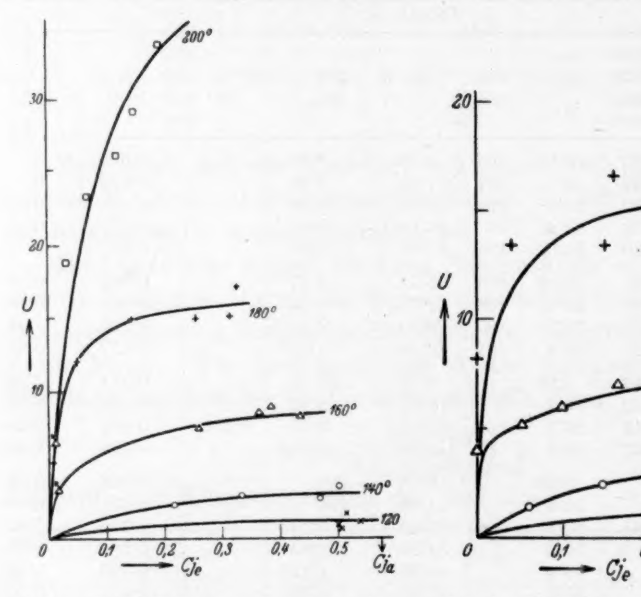


Abb. 3. Einfluß der Bromkonzentration (p_{Br_2} = 100 mm).

Abb. 4. Einfluß der Bromkonzentration (p_{Br_2} = 66 mm).

Einfluß der Bromwasserstoff-Konzentration.

Die einfachste Methode, Produkthemmungen zu untersuchen, wenn man das Reaktionsprodukt nicht zusetzen will, ist die Variation der Anfangskonzentration. Diese haben wir durch die Badtemperatur in der Hand. Es wurde daher eine Reihe angestellt, bei der S nicht auf 9°, sondern auf 0° gehalten wurde. Der Bromdampfdruck fällt dadurch von 100 mm auf 66 mm, womit c_{ja} um 35% fällt. Das bedeutet eine Verminderung der zu $c_{je} \sim 0{\cdot}2$ gehörigen $[HBr]$ um 0·4, d. h. auf die Hälfte.

Die Werte von U gegen c_{je} sind in Abb. 4 eingezeichnet. Man sieht, daß diese mit Abb. 3 so gut wie identisch ist. Damit ist gezeigt, daß die Bromkonzentration nicht „weiß", aus welcher Anfangskonzentration sie übriggeblieben ist, mit anderen Worten, daß Bromwasserstoff keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Es ergibt sich somit bei jeder Temperatur ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Bromkonzentration bis zu einem konstanten Grenzwert. Dieser Anstieg hat unverkennbar die Form einer Adsorptionsisotherme. Nach der LANGMUIR-HINSHELWOODschen Theorie[1]) hat man für die katalytische Reaktionsgeschwindigkeit zu setzen:

$$U = \frac{k' b c_j}{1 + b c_j} = \frac{k c_j}{1 + b c_j},$$

wo k' die Geschwindigkeitskonstante für das Adsorbat, b sein Adsorptionskoeffizient ist und k eine aus beiden bestehende empirische Konstante. Für $c_j \to \infty$ wird

$$U_\infty = k'$$

und für $c_j = 1/b$ wird $\qquad U = k'/2.$

Dieser letztere Punkt entspricht der Konzentration der halben Sättigung; deren Ablesung kann also zur Bestimmung von b dienen. Leider ist dies aus experimentellen Gründen (ungünstige Strömungsgeschwindigkeit) nur bei 160° allenfalls erreichbar. Man schätzt hier

$$c_{1/2} = 0{\cdot}03 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{Mol/cm^3}$$

und daraus $\qquad b = 3 \cdot 10^6\ \mathrm{cm^3/Mol} = 2 \cdot 10^4\ \mathrm{mm}\ Hg^{-1}.$

Da nun $\qquad b = b_0 \cdot e^{\lambda/RT}$

und $\qquad b_0 = \frac{MV \cdot 273}{22400 \cdot T \cdot 760}\ \mathrm{mm}^{-1}$

ist[2]), kann man b_0 zu $2 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{mm}^{-1}$ und damit

$$\lambda = \mathbf{20\ kcal}$$

abschätzen. Dies ist demnach die Adsorptionswärme des Broms an den aktiven Zentren der Kohle. Eine Bestimmung aus dem Temperaturkoeffizienten der b wäre natürlich vorzuziehen gewesen, aber immerhin ist auf diesem Wege eine gewisse Orientierung über die Größenordnung möglich.

Besser steht es bezüglich des Faktors k'. Dieser läßt sich aus U_∞ für alle gemessenen Temperaturen außer 200° mit ziemlicher Sicherheit angeben und mit

$$k' = k_0 \cdot e^{-q_s/RT}$$

hinsichtlich der scheinbaren Aktivierungswärme q_s auswerten. Wir

---

[1]) Vgl. SCHWAB, Katalyse. S. 154f. [2]) Vgl. SCHWAB und ZORN, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 169.

werden diese Auswertung später in weiterem Zusammenhang vornehmen, hier aber den Wert

$$q_s = 15 \text{ kcal}$$

vorausschicken.

C. Einfluß der Wasserstoffkonzentration.

Da es sich um eine Reaktion zweier Komponenten handelt, enthält die Gleichung für U in dem Faktor k' auch noch den unbekannten Einfluß der bisher konstant gewesenen Wasserstoffkonzentration, und damit die „scheinbare" Aktivierungswärme (daher diese Bezeichnung!) noch den Temperaturkoeffizienten dieses Einflusses.

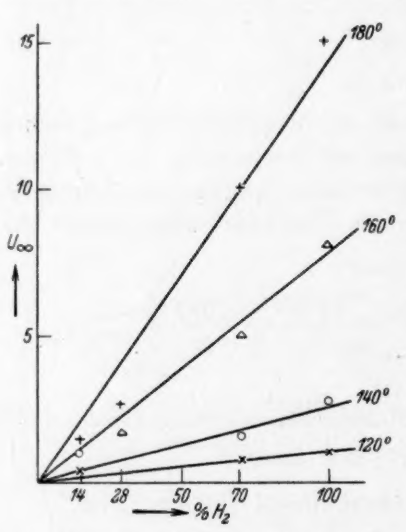


Abb. 5. Einfluß der Wasserstoffkonzentration.

Um diesen zu untersuchen, wurde der Wasserstoff, wie schon erwähnt, mit Stickstoff verdünnt. Es wurden Mischungen mit 14, 28 und 70% Wasserstoff untersucht. Die Messungen sind, besonders bei 14 und auch noch bei 28% Wasserstoff, wegen der geringen relativen Umsetzung des Broms (kleine Differenzen großer c_{j_a} und c_{j_e}) ziemlich ungenau, deshalb haben nur Mittelwerte für U_∞ Bedeutung, und von diesen sind wieder nur einige willkürfrei angebbar. Diese genügen jedoch für die Beantwortung der gestellten Frage. Bei jeder Temperatur und Gaszusammensetzung ließ sich wieder der zu großen Bromkonzentrationen (Strömungsgeschwindigkeiten) gehörige Grenzwert U_∞ leicht ablesen.

Die so erhaltenen U_∞-Werte sind in Abb. 5 gegen den Wasserstoffgehalt der Gasmischung aufgetragen, zusammen mit den entsprechenden Werten der stickstofffreien Versuche der Abb. 3 bzw. 4. Da sie alle dem Gebiet der Einflußlosigkeit des Bromdruckes entnommen sind, stellen sie die reine Wasserstoffunktion der Reaktionsgeschwindigkeit dar. Die Abbildung zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit dem Wasserstoffdruck ansteigt. Bei der beschei-

denen Meßgenauigkeit besonders der verdünnteren Gemische glauben wir nicht, daß den anscheinend systematischen Abweichungen von der Linearität reelle Bedeutung zukommt.

Wir dürfen also setzen:

$$k' = k'' \cdot [H_2]$$

und für die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit:

$$U = \frac{k''[H_2]b[Br_2]}{1 + b[Br_2]}.$$

Diese Formulierung bedeutet, daß Brom an den aktiven Zentren der Kohle mittelstark adsorbiert wird und Wasserstoff nur schwach. Da der Nenner nicht im Quadrat auftritt — was zu einem Geschwindigkeitsmaximum bei einer bestimmten Bromkonzentration führen würde — ist zu schließen, daß der Wasserstoff nicht vom Brom verdrängt werden kann, also nicht an den Brom adsorbierenden Stellen adsorbiert wird, sondern an anderen, diesen benachbarten[1]). Man könnte in unserem Falle z. B. an die Kanten der Sechseckebenen des Graphitgitters und die Räume zwischen diesen Ebenen andererseits denken[2]).

D. Einfluß der Schichtdicke.

Nach Kenntnis der die Reaktionsgeschwindigkeit kennzeichnenden Gesetze kann jetzt ihre Abhängigkeit von der Menge des Katalysators geprüft werden. Alle bisherigen Messungen wurden mit einer Kohlemenge ausgeführt, die 1·5 g wog und eine Schicht von 2 cm Länge bildete. Um die S. 333 ausgesprochene Voraussetzung linearen Konzentrationsgefälles im Katalysator zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen mit einer Menge von 2·5 g und 4·5 cm Schichtdicke ausgeführt. Tabelle 6 bringt den Vergleich dieser U_∞ mit denen bei kleinerer Schichtdicke aus Abb. 3.

Tabelle 6.

Temp.	U_∞ 1·5 g	U_∞ 2·5 g	U_∞ je g 1·5 g	U_∞ je g 2·5 g	U_∞ je cm 2 cm	U_∞ je cm 4·5 cm
120	1	1·75	0·67	0·7	0·5	0·4
140	2·7	4·2	1·8	1·7	$1{\cdot}3_5$	0·93

Wie man sieht, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalysatormenge in Gramm gut proportional, womit unsere Voraussetzungen

[1]) Vgl. SCHWAB, Erg. exakt. Naturwiss. 7 (1928) 276. [2]) Vgl. U. HOFMANN, Erg. exakt. Naturwiss. 18 (1939) 1.

(S. 333) erfüllt sind. Solange die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Bromdruck ist, muß dies auch der Fall sein, da sie und mit ihr das Konzentrationsgefälle im ganzen Kontakt gleich ist. Erst im Gebiet konzentrationsabhängiger Reaktionsgeschwindigkeit können sich Störungen bemerkbar machen, und vielleicht rühren teilweise daher gewisse Widersprüche in unseren Messungen bei kleinsten Strömungsgeschwindigkeiten, die hier nicht weiter erörtert seien (siehe S. 346).

Daß die Proportionalität mit der Schichtdicke viel schlechter erfüllt ist, als die mit der Menge, liegt natürlich einfach an der verschiedenen Packungsdichte, die sich in dem Unterschied des Gewichtsverhältnisses 1˙67 und des Längenverhältnisses 2˙25 ausdrückt.

E. Verschiedene Katalysatoren.

Außer der bisher benutzten Aktivkohle „Carbotox ACS" des Handels (Lurgi G. m. b. H.) wurden noch verschiedene vorbehandelte Kohlen dieses Ursprunges untersucht, hauptsächlich mit dem Ziel, festzustellen, ob die bromübertragende Wirkung dem Kohlenstoff oder irgendeiner Verunreinigung zuzuschreiben ist.

In Abb. 6 sind diese Daten zusammen mit denen der unbehandelten Urkohle graphisch dargestellt. Es ist U_∞ in logarithmischem Maßstab gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen worden. Dabei wurden die Werte für die Eisenkohle, die sich auf 1˙5 g Kontakt beziehen, auf 1 g umgerechnet.

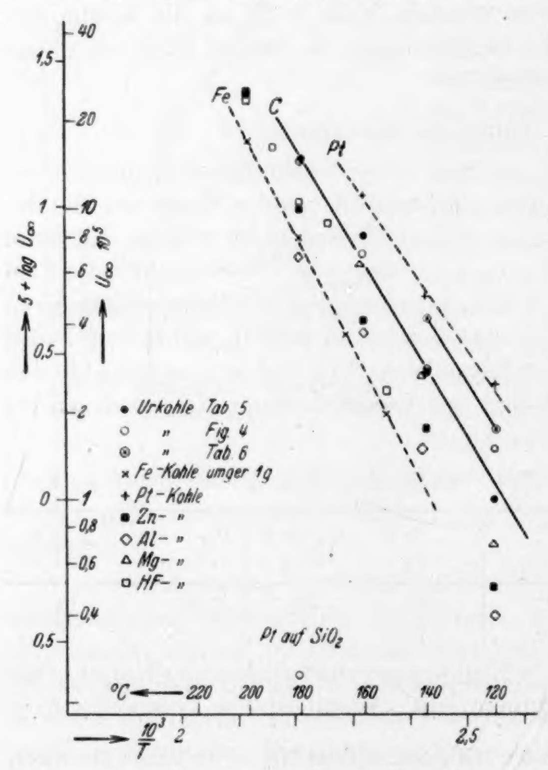


Abb. 6. Einfluß der Temperatur und von Zusätzen.

Nicht in der Abbildung enthalten sind die Werte für Blaugel, die sehr viel weiter links liegen würden, entsprechend der Reaktionstemperatur von 400° bis 500° C. Die beiden höheren dieser Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von den im leeren Rohr gemessenen:

Grad	Blaugel	leer
500	6·8	6·16
550	13	11·1

Es gilt daher hier das auf S. 334 für die Blindreaktion gesagte, d. h. weder Silicagel, das sonst in vielen Punkten der Kohle ähnlich ist, noch Kobalt, von dem man es vielleicht chemisch erwarten könnte, haben eine merkliche bromübertragende Wirkung.

Wesentlich verbessert wird das Silicagel, wenn man Platin darauf niederschlägt; an diesem „Platingel" rückt die Reaktionsgeschwindigkeit immerhin schon bei 180° in den Bereich der Meßbarkeit (ein Punkt in Abb. 6). Dem entspricht die Tatsache, daß auch die viel wirksamere Kohle (ausgezogene Grade *C* in Abb. 6) durch Platinbeladung noch etwas verstärkt werden kann (gestrichelte Grade *Pt* in Abb. 6). Man könnte vielleicht daran denken, daß hier die Kohle das Brom, das Platin den Wasserstoff aktiviert adsorbiert.

Dies ist aber auch die einzige Möglichkeit, die wir fanden, die Kohle durch einen Zuschlag zu aktivieren. Der Gedanke war, Stoffe, die als Chlorüberträger bekannt sind und in einer Aktivkohle vielleicht als natürliche Verunreinigung vorkommen und so eine Wirksamkeit der Kohle vortäuschen könnten, in ihrer Konzentration zu steigern. Dann hätte sich diese ihre Rolle durch große Wirksamkeitszunahme verraten.

So wird[1]) ein Gemisch von Magnesiazement und Adsorptionskohle als besonders wirksam angegeben. Dies veranlaßte uns zur Prüfung unserer „Magnesiumkohle". Man sieht jedoch in Abb. 6, daß diese mit der Urkohle im wesentlichen identisch, vielleicht sogar etwas unwirksamer ist.

Eisen, der notorische Halogenüberträger der organischen Chemie, der auch als natürliche Beimengung leicht in Betracht kommt, zeigt (gestrichelte Linie *Fe* in Abb. 6) sogar eine deutlich abschwächende Wirkung. Aluminium, das als Katalysator genannt wird[2]),

[1]) In DRP. 396213 der Kali-Forschungsanstalt. Gmelin, Bd. VII, Brom, S. 183. [2]) Gmelin, loc. cit. S. 169.

und Zink, das von der Kohleaktivierung mit Zinkchlorid her anwesend sein könnte, gruppieren sich zwischen Urkohle und Eisenkohle ein, schwächen also ebenfalls ab. Auch der Versuch, mit Flußsäure die etwaigen katalytisch wirksamen Verunreinigungen der Kohle zu entziehen und so eine Desaktivierung zu erreichen, kann als mißlungen bezeichnet werden; die „desaktivierte Kohle" ist immer noch der Zinkkohle etwa ebenbürtig. Die Reihenfolge der verschiedenen Kohlen ist die folgende in abnehmender Wirksamkeit:

$$Pt - \text{Urkohle} - Mg - Zn - HF - Al - Fe.$$

Der Schluß, der aus diesen Tatsachen zu ziehen ist, ist der, daß tatsächlich die Kohle als solche, also das Graphitgerüst, den wirksamen Katalysator darstellt. Wir kommen hierauf zurück (siehe S. 347).

F. Einfluß der Temperatur.

Die logarithmisch-hyperbolische Auftragung der Abb. 6 wurde deshalb gewählt, weil sich mit ihr am bequemsten die numerische Auswertung des Temperatureinflusses gemäß der Gleichung von Arrhenius (siehe S. 337):

$$k' = k_0 \cdot e^{-q/RT}$$

vornehmen läßt. k' ist dabei das $10^5\, U_\infty$ der Abb. 6. Logarithmiert ergibt sich

$$\log k' = \log k_0 - \frac{q}{4{\cdot}57} \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$$

oder

$$\log k' = B - \frac{q}{4{\cdot}57} \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$$

für q in Kilocalorien.

Nach dieser Gleichung wollen wir nun die Grade der Urkohle und ferner die höchste gemessene, also die der Platinkohle, und die tiefste, also die der Eisenkohle, auswerten. Diese Kurven sind zugleich die am wenigsten durch zufällige Schwankungen entstellten. Wir erhalten aus Abb. 6:

Für Platinkohle: $\log k' = 7{\cdot}59 - \frac{12{\cdot}9}{4{\cdot}57} \frac{10^3}{T}$,

für Urkohle: $\log k' = 8{\cdot}45 - \frac{15{\cdot}0}{4{\cdot}57} \frac{10^3}{T}$,

für Eisenkohle: $\log k' = 9{\cdot}27 - \frac{17{\cdot}3}{4{\cdot}57} \frac{10^3}{T}$.

Man sieht so, daß die scheinbare Aktivierungswärme an der Urkohle, wie schon auf S. 338 vorweggenommen, 15 kcal beträgt, und daß sie durch Desaktivierung erhöht und durch Aktivierung herabgesetzt wird. Man sieht aber gleichzeitig, daß die „katalytischen

Bäume nicht in den Himmel wachsen“, indem jede Änderung von q durch eine gleichsinnige, also entgegengesetzt auf k wirkende Änderung von B teilweise kompensiert wird[1]).

Es ist verlockend, diesem Zusammenhang zwischen B und q näher nachzugehen. Hierfür besteht eine von verschiedenen Seiten[2]) verifizierte Beziehung

$$B = B_0 + h \cdot q,$$

wo B_0 und h Konstanten sind. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, ist diese Beziehung für unsere drei Katalysatoren ausgezeichnet erfüllt. Wir können nämlich alle drei Aktivierungswärmen mit ihren zugehörigen drei Aktionskonstanten verknüpfen durch die gemeinsame Beziehung:

$$B = 2{\cdot}70 + 0{\cdot}38 \cdot q.$$

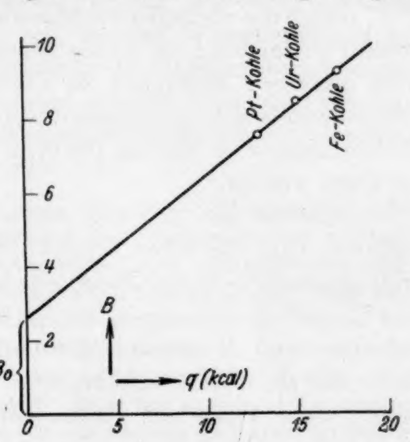


Abb. 7. Zusammenhang zwischen Aktivität und Aktivierungswärme.

Über die Bedeutung von h bestehen wieder verschiedene Theorien (siehe loc. cit.), von denen die anschaulichste die von SCHWAB und CREMER[3]) ist, wonach die Katalysatoren aktive Zentren in einer nach dem BOLTZMANNschen Prinzip von der Herstellungstemperatur Θ abhängigen Konzentration enthalten[4]). Dann ist

$$e^{hq} = e^{q/R\Theta}$$

oder

$$h = \frac{1}{4{\cdot}57} \cdot \frac{10^3}{\Theta}.$$

Aus unserem h-Wert von 0·38 erhalten wir so:

$$\boldsymbol{\Theta = 576^\circ \text{ abs.} = 303^\circ \text{ C.}}$$

Geometrisch bedeutet dieser Befund, daß bei dieser Temperatur und $\log k = B_0 = 2{\cdot}7$ die drei Graden (und nach Ausweis der Abb. 6 auch die übrigen) einen gemeinsamen Schnittpunkt aufweisen, wovon man sich durch Extrapolation aus Abb. 6 leicht überzeugt.

Physikalisch bedeutet das Ergebnis aber, daß die Temperatur von 303° C die „Herstellungstemperatur“ der betrachteten Katalysatoren

[1]) Vgl. SCHWAB, Katalyse. S. 198. [2]) Siehe SCHWAB, TAYLOR und SPENCE, Catalysis. S. 286. [3]) SCHWAB und CREMER, Z. physik. Chem. (A) **144** (1929) 243; (B) **5** (1929) 406. [4]) Vgl. auch CREMER und FLÜGGE, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 453.

darstellen soll, d. h. diejenige Temperatur, „bei der das Material zuletzt Gelegenheit zum Platzwechsel durch Rekristallisation oder chemische Umwandlung hatte"[1]. Wir erinnern uns nun, daß alle Katalysatoren vor der Benutzung tatsächlich im Ofen bei 300° vorerwärmt wurden (siehe S. 326). Offenbar stellt sich bei dieser Behandlung der für unsere Katalyse maßgebliche Zustand her, und unser Befund kann als neue quantitative Bestätigung der herangezogenen theoretischen Vorstellungen angesehen werden.

Besprechung.

Durch die vorliegenden Messungen ist unsere Kenntnis der Bromwasserstoffbildung an Kohle wesentlich erweitert worden. Die aus den einzelnen Meßreihen zu ziehenden Schlüsse sind an Ort und Stelle jeweils schon angegeben worden. Hier sollen sie nur nochmals zusammengestellt und im Hinblick auf die eingangs gestellten Fragen erörtert werden.

Zunächst hat sich aus den absoluten Geschwindigkeiten ergeben, daß, wie schon bekannt, Kohle einen besonders spezifischen Katalysator für unsere Reaktion darstellt, oder, wie die Hinzunahme der Chloroformbromierung ergibt, für Halogenübertragung unter Substitution von H-Atomen überhaupt. Sie übertrifft in dieser Hinsicht das ihr anderweitig oft so ähnliche Silicagel bei weitem, selbst noch, wenn dieses mit Platinchlorid aktiviert worden ist. Hieraus geht hervor, daß ein großes Adsorptionsvermögen an sich auch für diese Katalyse nicht hinreichende Bedingung ist. Vielmehr dürfte die spezifische chemische Natur des Kohlenstoffes (siehe auch später) oder eher die topochemische Struktur der Aktivkohlen mit ihren kleinen Graphitkristalliten maßgebend sein, in denen weite Zwischengitterräume zwischen den Basisebenen von den Prismenflächen aus leicht zugänglich sind[2].

Anderen Kohlen gegenüber nimmt unser Carbotox ACS eine Mittelstellung ein. Bei 150° z. B. messen wir $U_\infty = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/Min. · g, U. Hofmann und W. Lemcke[3] an Ceylon-Graphit $0{,}13 \cdot 10^{-5}$ Mol/Min. · g, an Supranorit $23 \cdot 10^{-5}$ Mol/Min. · g, Bruns und Zarubina[4] an Zuckerkohle $21 \cdot 10^{-5}$ Mol/Min. · g.

---

[1] G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 406. [2] Vgl. U. Hofmann, Erg. exakt. Naturwiss. **18** (1939) 1. [3] U. Hofmann und W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194. [4] Bruns und Zarubina, Acta physicochim. USSR. **8** (1938) 1.

Die Reaktionskinetik entspricht, wie hervorgehoben, mittelstarker bis starker Adsorption des Broms und schwacher Adsorption des Wasserstoffes, während Bromwasserstoff keinen der beiden Reaktionspartner in erkennbarem Maße verdrängt. Wie schon erwähnt, werden Wasserstoff und Brom an verschiedenen Arten von aktiven Zentren unabhängig voneinander adsorbiert. Man kennt nun in der Tat[1]) an Aktivkohlen zwei Arten von Stellen: Die Räume zwischen den Basisebenen, in denen metallartige Bindung herrscht, und die Kanten dieser Ebenen (die Erzeugenden der Prismenflächen), an denen homöopolare Valenzen vorliegen. Es läßt sich natürlich nicht aus den bisherigen Versuchen angeben, wo nun Wasserstoff und wo Brom adsorbiert werden. Der Spezifität des halogenübertragenden Effekts wird man vielleicht am ehesten gerecht, wenn man die Bindung des Broms in die für die Kohle spezifischen Zwischengitterräume zwischen den Sechseckebenen verlegt.

Mit der vorliegenden Literatur ist unsere Kinetik — gebrochene bis nullte Ordnung nach dem Brom, erste Ordnung nach dem Wasserstoff — in Einklang. Was zunächst den letzteren betrifft, so ist sein Einfluß noch nicht anderwärts untersucht worden. Nach dem Brom finden HOFMANN und LEMCKE (loc. cit.) nullte Ordnung, ebenso wie wir für nicht allzu geringe Bromkonzentrationen. BRUNS und ZARUBINA (loc. cit.) dagegen erklären, die Reaktionskonstanten, die sie nach der nullten Ordnung finden, gehorchten nicht der ARRHENIUSschen Gleichung, wohl aber die nach der erster Ordnung berechneten. Es ist nun an sich ein fragwürdiges Verfahren, eine isotherme Reaktionsordnung nur darnach bestimmen zu wollen, ob die Konstanten die genannte Gleichung befriedigen[2]), um so mehr, als das benutzte Temperaturintervall von nur 20° (!) dazu viel zu schmal ist. Die russischen Autoren finden bei ihren tiefsten Temperaturen nach nullter Ordnung normale Aktivierungswärmen von 22 kcal. Daß bei höheren Temperaturen diese Zahl bis auf 9 kcal abfällt, kommt unseres Erachtens daher, daß hier (82·5 bzw. 93% Umsatz) die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der geringen Brom-Rest-Konzentration nicht mehr den vollen Wert U_∞ erreicht. Die nach erster Ordnung berechnete Aktivierungswärme von 30 kcal ist dagegen zweifellos zu hoch (siehe weiter unten).

Etwas Näheres über die Art der Bromaktivierung erfahren wir vielleicht aus den zugehörigen Energiewerten. Die scheinbare Aktivierungswärme (sie enthält als Dekrement noch die nicht kinetisch bestimmbare Adsorptionswärme des Wasserstoffes an den aktiven Stellen) finden wir zu 15 kcal, HOFMANN und LEMCKE (loc. cit.) zu 20 kcal. Derartige Werte zeigen schon, daß die Katalyse in üblicher Weise in einer Herabsetzung der Aktivierungswärme gegenüber der

---

[1]) Vgl. U. HOFMANN, Erg. exakt. Naturwiss. 18 (1939) 1. [2]) Vgl. SCHWAB und STAEGER, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 434.

homogenen Reaktion besteht. Die homogene Reaktion ist in unserem Fall eine Kettenreaktion mit einer scheinbaren Aktivierungswärme von 40 kcal (siehe S. 334), also erheblich mehr. Da aber die heterogene Reaktion vermutlich keine Kettenreaktion ist, sondern nach dem ersten Schritt (wegen der kurzen Lebensdauer und geringen Beweglichkeit der aktiven Zustände in der Oberfläche) gleich einer neuen Aktivierung bedarf, hat man eher mit dem Energiebedarf dieses ersten Schrittes zu vergleichen. Das wäre die Dissoziation der Brommolekel in Atome. Sie verbraucht nun 45 kcal; also auch nach dieser Auffassung tritt eine bedeutende Herabsetzung ein, wie auch schon HOFMANN und LEMCKE (loc. cit.) überlegten.

Um eine solche Erleichterung der Dissoziation hervorzubringen, ist natürlich eine erhebliche Wechselwirkung zwischen Kohle und Brom erforderlich, da nur dann die gegenseitige Anziehung der beiden Bromatome so weitgehend geschwächt werden kann[1]). In der Tat finden wir als Adsorptionswärme einen Wert von $\lambda_{Br_2} = 20$ kcal, wenn auch in sehr roher Annäherung.

Da $\lambda_{Br_2} > q_s$, sollte eigentlich bei sehr hohen Temperaturen oder geringen Bromkonzentrationen auch hier ein Temperaturoptimum der Reaktionsgeschwindigkeit auftreten, entsprechend dem für die Chloroformbromierung gefundenen und diskutierten. Dieses liegt offenbar außerhalb unseres Meßbereiches. Immerhin könnte es sein, daß die Kurven der Abb. 3 und 4 sich bei kleinen c_{j_e} überschneiden und umkehren, wie dies ZUR STRASSEN[2]) für die Äthylenhydrierung gefunden hat. Andererseits ist die Abschätzung, die aus einem einzigen b-Wert zu obigem λ_{Br_2} geführt hat, so roh, daß auch die obige Ungleichung nicht richtig zu sein braucht.

Wenn wir zu unseren Befunden noch den eingangs erwähnten von JUZA[3]) über das paramagnetische Verhalten adsorbierten Broms, sowie die Kenntnisse von den Eigenschaften des Graphitgitters[4]) hinzunehmen, kommen wir zu einem ganz bestimmten Bild von der Natur der halogenübertragenden Wirkung der Kohle:

Man wird sich vorstellen dürfen, daß die Molekel Br_2 zwischen den Gitterebenen des Graphitgitters an den vierten Valenzen der diese Ebenen aufbauenden C-Atome mit rund 20 kcal gebunden wird. Dabei geht die metallische Bindung $C-C$ mehr oder weniger in zwei homöopolare Bindungen $C-Br$ über, während die homöopolare Bindung $Br-Br$ geschwächt wird. Die Elektronen dieser Bindung werden dabei unabgesättigt bezüglich ihres Spinmomentes

---

[1]) Vgl. SCHWAB, TAYLOR und SPENCE, Catalysis. S. 240ff. [2]) ZUR STRASSEN, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 81. [3]) R. JUZA, Angew. Chem. **51** (1938) 354. [4]) U. HOFMANN, loc. cit.

und liefern deshalb Paramagnetismus. In diesem Zustand sind die Bromatome befähigt, mit Substraten, die an den Rändern der Graphitebenen durch die dort unabgesättigten Ebenenvalenzen der *C*-Atome adsorbiert worden sind, bei einer zusätzlichen Energiezufuhr von nur 13 bis 20 kcal bei Wasserstoff, 14 kcal bei Chloroform, zu reagieren. Hierzu ist eine zusätzliche Aktivierung auch dieser Substrate, besonders des Wasserstoffes, nicht erforderlich, wenn das Produkt glatt desorbiert wird. Denn Bromatome können mit H_2 nach Zufuhr gerade dieser Energie (17·6 kcal) reagieren. In der Tat vermag ja auch Kohle diese Substrate für keine anderen Reaktionen — etwa Wasserstoff für Hydrierungen — zu aktivieren. Die Bromierung durch Kohle stellt sich nach allem als ein völliges Analogon gewöhnlicher Kontaktkatalysen, insbesondere der Hydrierung durch Nickel dar, für die ganz ähnliche Vorstellungen maßgebend sind[1]).

Ihre letzte Berechtigung nehmen diese Überlegungen aus dem Nachweis, daß es sich tatsächlich um eine Funktion der Kohle selbst handelt, einen Nachweis, der durch die Untersuchung der durch Zusätze aktivierter und besonders desaktivierter Kohlen geführt wurde.

Ein Wort noch über die dabei gefundene Beziehung der Aktivität zur Herstellungstemperatur. Auch in dieser Hinsicht schließt sich die Kohle den gewöhnlichen Kontaktkatalysatoren vollkommen an, indem nämlich die genannte Beziehung bisher für die Wasserabspaltung an Oxyden, die Chlorwasserstoffabspaltung an Salzen, die Dehydrierung an Metallen und die Stickoxydulspaltung an Oxyden gültig befunden wurde. Die Beziehung zur Herstellungstemperatur ist eindeutig, denn die anders gewonnenen Kohlen von U. Hofmann und W. Lemcke (loc. cit.) folgen unserem Gesetz keineswegs; trotz größerer Aktivierungswärme sind sie wirksamer, haben also ein abweichendes B_0 und h.

Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland als Institutsdirektor, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Adolph von Baeyer-Stiftung bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danken wir herzlich für die bei dieser Untersuchung benutzten Mittel.

[1]) Vgl. Schwab und Zorn, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 169.

München, Chemisches Laboratorium der Universität.

Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos", Abtlg. für physikal., anorgan. und katalyt. Chemie. März 1940.

Katalytische Reaktion von Stickoxydul mit Kohlenoxyd an Kupfer und Kupferoxyd.

Von

Georg-Maria Schwab und **Georg Drikos.**

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 4. 40.)

Es wird in einer Apparatur, die Gewichtsänderungen des Katalysators während der Reaktion zu verfolgen gestattet, die Reaktion:

$$N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$$

an Kupfer bzw. Kupferoxyd als Kontakt verfolgt. Sie setzt bei 200° bis 250° ein.

Der Zustand des Katalysators hängt von den Versuchsbedingungen ab. In Anwesenheit eines Überschusses von Kohlenoxyd liegt er stets als metallisches Kupfer vor, in Anwesenheit überschüssigen Stickoxyduls dagegen nur bei niedrigen Temperaturen, wo die chemische Umsetzung und nicht die Erreichung des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei höheren Temperaturen wird die Reaktion durch das Erreichen der Oberfläche begrenzt und daher ziemlich temperaturunabhängig, und überschüssiges Stickoxydul oxydiert jetzt den Kontakt.

Für die eigentliche chemische Reaktion ist die Oxydation des Kupfers durch Stickoxydul geschwindigkeitsbestimmend, da sie langsamer verläuft als die Reduktion des Kupferoxyds durch Kohlenoxyd. Sie hat eine scheinbare Aktivierungswärme von ungefähr 23 kcal.

Andere Beobachtungen, wie das Auftreten von Hysteresisschleifen in Gewicht und Reaktionsgeschwindigkeit, sowie die funktionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, beweisen die vorgetragene Auffassung.

A. Einleitung.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) wurde die Vereinigung von Sauerstoff mit Kohlenoxyd unter anderem an Kupferoxyd als Katalysator untersucht. Es wurde gezeigt, daß die Umsetzung über gleichzeitige Oxydation und Reduktion des Kontaktes geht, wobei die Oxydation außerordentlich rasch verläuft. Geschwindigkeitsbestimmend ist also die Reduktion des Kupferoxyds durch Kohlenoxyd, jedoch in der gewählten Anordnung auch nicht diese selbst, sondern die ihr vorgelagerten Transportvorgänge, durch die das Gasgemisch den in ihm hängenden Katalysator erreicht. Der Umsatz an der Oberfläche selbst ist dann quantitativ, so daß das

---

[1]) G.-M. Schwab und G. Drikos, Z. physik. Chem. (A) **185** (1940) 405.

übrigbleibende Überschußgas mit dieser reagiert. Es war damals schon begonnen worden[1]), die Änderung zu studieren, die diese Verhältnisse erleiden, wenn die Oxydation nicht mehr unmeßbar rasch erfolgt, was bei Ersatz des Sauerstoffes durch Stickoxydul der Fall ist. Das so entstehende Wechselspiel von Katalyse und Katalysatorveränderungen sowie von Strömung und chemischer Reaktion bildet ein interessantes Modell für viele in Laboratorium und Praxis der heterogenen Katalyse auftretenden Fragen.

Über die heterogene Reaktion

$$CO + N_2O \rightarrow CO_2 + N_2$$

liegen in der Literatur[2]) keine Angaben vor.

B. Versuchsanordnung.

Die Apparatur unserer vorigen Mitteilung[3]) wurde fast unverändert übernommen, nur die Federwaage wurde der höheren Temperaturen wegen derart umgebaut, daß die Feder nicht mehr unmittelbar in dem unten geheizten Katalysatorraum hängt, sondern in einem abgesonderten, nur durch ein Rohr von 4 mm Weite zur Aufnahme der Glasstange mit ihm verbundenen kalten Raum. Dadurch wurde die Anzeige auf 0·1 mm oder 6 mg genau und temperaturunabhängig. Auch wurde die Erwärmung des Kontaktraumes jetzt durch einen elektrischen Ofen mit entsprechend verbesserter Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ$ vorgenommen. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die übrige Versuchsführung erfolgte wie früher beschrieben, also die Umsatzbestimmung durch Messung der Bildungszeit einer bestimmten Menge Kohlendioxyd. Wegen der Genauigkeit der Messungen betrachte man die loc. cit. wiedergegebenen Protokolle; hier werden wir uns auf die Angabe der Ergebnisse beschränken. Da in der vorliegenden Untersuchung die Zahl der Einzelmessungen im allgemeinen erhöht ist, sind die mitgeteilten Punkte sogar etwas sicherer.

C. Materialien.

Kupferoxyd und Kohlenoxyd waren derselben Herkunft wie in der vorigen Arbeit. Das Stickoxydul wurde zuerst aus Salpeter und Ammoniumsulfat[4]), später wegen der höheren Reinheit aus Hydroxyl-

---

[1]) loc. cit., S. 419. [2]) Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. IV (N_2). 1936. S. 594. [3]) G.-M. Schwab und G. Drikos, Z. physik. Chem. (A) **185** (1940) 405. [4]) A. Klemenc, Reindarstellung von Gasen. Wien 1938.

aminchlorhydrat und Natriumnitrit[1]) gewonnen. Es wurde mit Ferrosulfat und Kaliumhydroxyd (fest und in Lösung) gereinigt. Als Sperrflüssigkeit im Gasometer diente gesättigte Kochsalzlösung. Der loc. cit. beschriebene Trockenapparat blieb in Verwendung.

D. Versuchsergebnisse.

1. Katalysatorphasen.

Es sollte zunächst festgestellt werden, wieweit bei Einwirkung von Stickoxydul die Oxydation des Kupfers geht, ob bis zum Cu_2O oder zum CuO. Die erstere Vermutung war nahegelegt durch die öfter gemachte Beobachtung, daß das rote Kupfer, bevor es über grau in das schwarze CuO überging, sich mit gelben Flecken bedeckte. Dies trat nicht nur in Stickoxydul, sondern auch in Sauerstoff und in Stickoxyd auf. Gravimetrische Bestimmungen ergaben aber, daß die Oxydation bei allen Temperaturen von 200° ab ohne Andeutungen eines Haltepunktes über die Zusammensetzung des Cu_2O hinweg bis CuO fortschreitet. Wir werden daher als Zustände des Katalysators zum mindesten summarisch nur Cu und CuO in Betracht ziehen.

2. Temperaturschwellen.

Es wurde wieder, wie früher, eine größere Menge Kupferoxyd (etwa 5 g) in einem elektrischen Ofen mit Innen- und Außenthermometer unter Durchleiten der Gase erhitzt, um durch die innere Übertemperatur Reaktionen festzustellen. Es ergab sich, daß ab 210° die Einwirkung des Stickoxyduls auf das mit Kohlenoxyd vorher reduzierte Präparat einsetzt. Daß bei derselben Temperatur auch die Reduktion des so entstandenen Oxyds durch Kohlenoxyd festzustellen ist, entspricht nur dem früheren Befund, wonach diese schon bei 140° einsetzt. Wir werden sogleich sehen, daß die Schwellentemperatur der Katalyse mit der der Oxydation des Kontaktes zusammenfällt.

3. Gewichtsänderungen.

Für die in diesem und dem folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche wurde von 1·72 g Kupferoxyd im Körbchen der Federwaage ausgegangen. Wenn man dieses zunächst mit Kohlenoxyd vollständig reduziert, so wird es später während des Versuches, wie die Federwaage anzeigt, durch Gemische, die 50% CO oder mehr ent-

---

[1]) A. KLEMENC, loc. cit.

halten, nicht weiter verändert, durch kohlenoxydärmere Gemische dagegen wird das Kupfer von bestimmten Temperaturen ab, die jedoch oberhalb der Katalyseschwelle liegen, ziemlich rasch oxydiert. Geht man von so oder anders oxydiertem Katalysator aus, so erfolgt, besonders in Gasgemischen mit überschüssigem Kohlenoxyd, Reduktion, und es bleibt über große Temperaturintervalle hinweg ein Phasengemisch erhalten, dessen Zusammensetzung und katalytische Fähigkeit außer von der Temperatur auch von der Zeit abhängt. Deshalb wird in den quantitativen Versuchen stets von mit Kohlenoxyd reduziertem Kupfer ausgegangen. Wir kommen auf diese Verhältnisse zurück.

4. Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Messungen wurden alle, wo nichts besonderes bemerkt ist, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 45 cm³/min des Gasgemisches vorgenommen. Der Strömungsmesser war für Stickstoff bzw. Kohlenoxyd geeicht. Stickoxydul hat nun eine um 12·5% kleinere innere Reibung; da aber die Viscositäts-Konzentrationskurve gewöhnlich konkav gegen die Konzentrationsachse verläuft, nahmen wir an, daß die Viscosität der angewandten Gemische bis 80% N_2O sich noch nicht wesentlich von der des reinen Kohlenoxyds unterscheiden würde. Eine Abweichung von einigen Prozenten ist auch für unsere Fragestellungen belanglos. In den folgenden Abbildungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit immer in cm³/min angegeben.

a) Reduzierende Gemische.

Abb. 1 gibt die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit *Rg* bei verschiedenen Temperaturen für die Gemische mit 20, 30, 40 und 50% N_2O wieder. Auch das letztere Gemisch hat noch keine

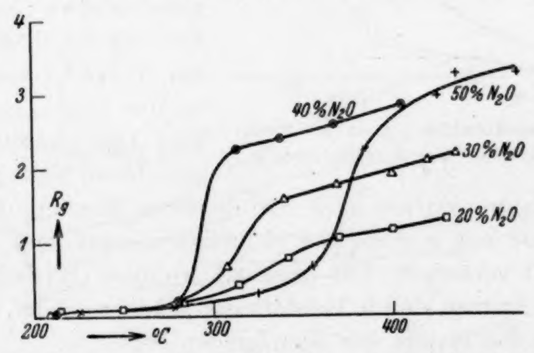


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für *CO*-Überschuß.

oxydierende Wirkung auf den Kontakt, weil das angewandte Stickoxydul etwas Luft enthielt. Man sieht, daß immer die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Schwelle zwischen 200° und 250° von 0 an steil ansteigt, um dann in eine Grenzgrade von sehr geringer Neigung einzubiegen. Die absolute Höhe der Grenzgraden ist, wie man ebenfalls leicht sieht, der Konzentration des Unterschußgases, also hier des Stickoxyduls, proportional. Der Grenzumsatz beträgt (z. B. für das 40%ige Gemisch ungefähr 2·8 cm³/min bei einem Durchsatz von 0·4·45 = 18 cm³/min N_2O) etwa 15·5%. Auch die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb der Temperaturen der Grenzgraden steigt mit dem Stickoxydulgehalt der Mischung an. Ausgenommen ist das 50%ige Gemisch, das viel früher untersucht worden ist, als der Katalysator noch nicht durch mehrmalige Oxydation und Reduktion aktiviert war; die drei anderen Gemische wurden unmittelbar hintereinander gemessen.

b) Oxydierende Gemische.

Etwas verwickelter, wenn auch ähnlich, sind die Verhältnisse bei Gemischen von 60 und mehr Prozent N_2O, die in Abb. 2 wiedergegeben sind. Auch hier steigt die Reaktionsgeschwindigkeit steil an, um eine Grenzgrade zu erreichen, die in ihrer Höhe nunmehr dem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches proportional und sogar den Grenzgraden der anderen Gemische entsprechenden Stickoxydulgehaltes etwa gleich ist. Nur hat hier der aufsteigende Ast der Kurven keine Beziehung zu den Gaszusammensetzungen. Das kommt daher, daß am oberen Ende jeder Kurve der Katalysator oxydiert wird und dann zur Messung der nächsten Kurve wieder mit Kohlenoxyd reduziert werden muß, wobei sich die Aktivität verändert. Das Intervall, wo diese Oxydation beginnt, ist auf den Kurven durch Verstärkung gekennzeichnet. Man sieht, daß es stets bei Beginn der Grenzgraden liegt.

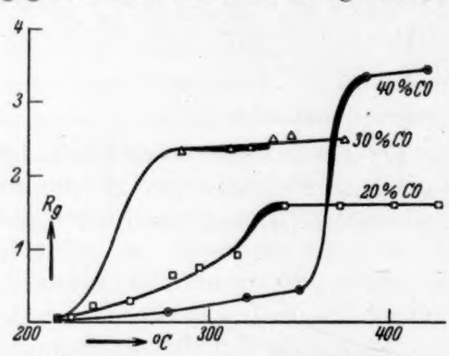


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für N_2O-Überschuß.

c) Zusammenhang von Katalyse und Oxydationszustand.

Die oben erwähnte Zeitabhängigkeit der Katalyse nach unvollständiger Reduktion des Kupferoxyds macht sich im Auftreten von Hysteresisschleifen bemerkbar, wenn man mit oxydierender Gasmischung und anfänglich reduziertem Kontakt die Temperaturskala aufwärts und wieder abwärts durchschreitet. Abb. 3 gibt eine solche Versuchsreihe für eine Mischung mit 20% CO wieder. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in der normalen für Kupfer charakteristischen Weise an und erreicht die für Kupfer und Kupferoxyd identische (siehe oben) Grenzgrade, wobei gleichzeitig die Oxydation bis zu Ende geht. Beim Rückgange aber bleibt das Gewicht lange Zeit fast unverändert, und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Man sieht also, daß an Kupferoxyd die Grenzgeschwindigkeit auf diese Weise noch bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt, als sie an Kupfer auftritt.

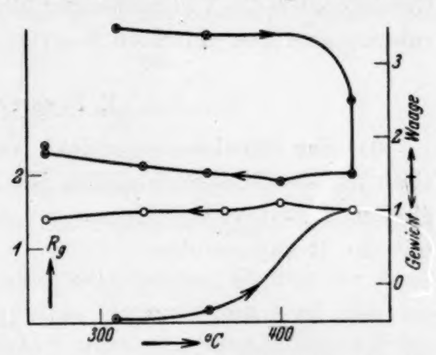


Abb. 3. Hysteresisschleife der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gewichtes des Kontaktes.

d) Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

Abb. 4 zeigt den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Gaszusammensetzungen und an verschiedenen Stellen der Temperaturkurve. Die Kurven I,

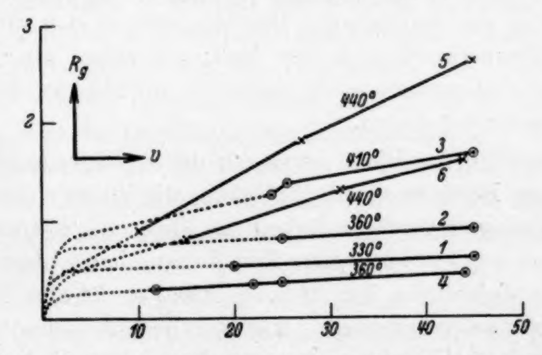


Abb. 4. Strömungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

II und III gehören dem aufsteigenden Temperaturast eines 50%igen Gemisches an, Kurve IV und V einem Gemisch mit 40% N_2O, jedoch IV dem aufsteigenden Teil, V der Grenzgraden der Temperaturkurve. VI ist der Grenzgraden eines Gemisches mit 20% *CO* entnommen. Fast identisch mit V verlaufen die Kurven aus Grenzgraden aller Gemische, wo das Unterschußgas 30 bis 40% ausmacht. Die Temperaturen sind den einzelnen Kurven angeschrieben.

E. Besprechung.

Da das Einwirkungsprodukt des Stickoxyduls auf Kupfer identisch mit dem des Sauerstoffes ist, kann wohl auch hier mit einem ähnlichen Redoxmechanismus der Katalyse gerechnet werden, also mit der Reaktionsfolge

$$Cu + N_2O \rightarrow CuO + N_2 \quad (1)$$

$$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2. \quad (2)$$

Von der Reaktion (2) haben wir in der vorigen Mitteilung festgestellt, daß sie (als Teilreaktion der Sauerstoff—Kohlenoxyd-Reaktion) bei etwa 140° merkliche Geschwindigkeit annimmt und bei 200° bereits rascher ist als die Transportgeschwindigkeit der Gase zur Katalysatoroberfläche. Wir finden nun jetzt, daß Reaktion (1) erst bei etwa 200° einsetzt, also langsamer verläuft als (2). Dann ist zu erwarten, daß (1) die Geschwindigkeit bestimmt. D. h. in erster Stufe oxydiert Stickoxydul Kupfer, aber alles gebildete Kupferoxyd wird sofort mit großer Geschwindigkeit von Kohlenoxyd wieder reduziert. Dann wäre zu fordern, daß in allen Gasgemischen die Bodenphase aus Kupfer bestehen muß, da in keinem die Stickoxydulkonzentration die des Kohlenoxyds um so viel übersteigt, wie die Konstante der Reduktion die der Oxydation. Das ist auch in den aufsteigenden Ästen der Temperaturkurven der Fall; wir sahen aber, daß beim Einbiegen in die Grenzgrade alle Gemische mit Stickoxydulüberschuß den Katalysator oxydieren.

Wir verstehen das leicht, wenn wir die Grenzgrade identifizieren mit derjenigen Reaktionsgeschwindigkeit, die in der vorhergehenden Arbeit als Transportgeschwindigkeit des Gasgemisches zum Katalysator hin erkannt worden ist. Zur Veranschaulichung diene die schematische Zeichnung der Abb. 5. Abszisse ist die Temperatur, Ordinate die Geschwindigkeit. Kurve I bedeutet die Oxydationsgeschwindigkeit des Kupfers in Sauerstoff, von der wir loc. cit. sahen,

daß sie bei Zimmertemperatur schon endlich und bei allen Meßtemperaturen größer ist als die Transportgeschwindigkeit II. Kurve III gibt die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupferoxyds durch Kohlenoxyd wieder, die zwar bei 140° beginnt, merklich zu werden, aber bei 200° schon so groß ist, daß sie früher (loc. cit.) nicht direkt gemessen werden konnte. IV endlich gibt die Oxydationsgeschwindigkeit des

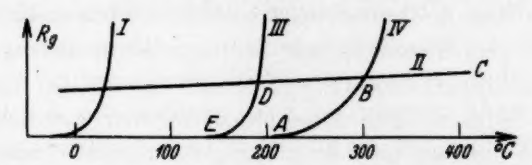


Abb. 5. Zusammenspiel von Reaktionen und Transportvorgängen (schematisch).

Kupfers durch Stickoxydul an. Was wir messen, ist nun der kombinierte Kurvenzug *ABC*. Bei tiefen Temperaturen wird also zunächst die Katalysengeschwindigkeit durch die Oxydation *AB* bestimmt; alles Kupfer, das oxydiert worden ist, wird dann mit der größeren Geschwindigkeit *EDB* wieder reduziert. Von *B* ab aber erfolgt die Oxydation nur noch mit der Geschwindigkeit *BC*, denn jetzt wird alles Stickoxydul, das den Kontakt erreicht, aufgebraucht. Die Reduktion macht diese Oxydation des Kontaktes immer noch rückgängig, wenn Kohlenoxyd im Überschuß ist, denn sie folgt ja einer Transportgeraden *DBC*, die höher liegt als die des unterschüssigen Stickoxyduls. Wir sahen ja, daß die Grenzgrade — um nichts anderes handelt es sich — in ihrer Höhe proportional dem Gehalt an Unterschußgas ist. Wenn nun Stickoxydul aber im Überschuß vorhanden ist, dann ist die Grenzgrade durch den Kohlenoxydgehalt bestimmt, es erreicht also weniger Kohlenoxyd als Stickoxydul den Kontakt, d. h. die durch den Transport bestimmte Reduktion ist jetzt langsamer als die Oxydation, und deshalb beginnt gerade bei *B*, wie wir gefunden haben (Abb. 2 und 3), und genau bei 50 bis 60% N_2O die Oxydation des Kontaktes.

Durchlaufen wir die Temperaturkurve rückwärts, so wird theoretisch auch im überschüssigen Stickoxydul bei *B* die Reduktion des Kontaktes einsetzen und gleichzeitig die Katalysegeschwindigkeit abrupt zu fallen beginnen. Tatsächlich aber (Abb. 3) hat natürlich die Reduktion einen Zeitbedarf, und solange sie nicht vollendet ist, messen wir in der Kohlendioxydbildung nicht nur die Katalyse (die ja jetzt durch die Kurve der chemischen Reaktion *BA* begrenzt ist),

sondern auch noch zusätzlich die Reduktionsgeschwindigkeit selbst und bleiben daher noch lange auf der Transportkurve *CBD* des Kohlenoxyds.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Transportgeschwindigkeit ist einfach. Sie entspricht, wie wir sahen, immer 15% des Unterschußgases. D. h. 15% des ganzen Gasstromes treffen den Kontakt, während der Rest an ihm vorbeiströmt (in der etwas anderen Anordnung der vorigen Mitteilung war der betreffende Betrag 35%).

Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Reaktion *AB* ist nur bei reduzierenden Mischungen meßbar gewesen, und dort zeigte sich Symbasie mit dem Stickoxydulgehalt, was nicht verwunderlich ist, da es sich um die Reaktion (1) handelt. Sicher ist übrigens auch, daß deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt nicht etwa die katalytische Spaltung des Stickoxyduls in Stickstoff und Sauerstoff an schon fertigem Kupferoxyd sein kann, denn dieser Vorgang setzt erst oberhalb 350° merklich ein[1]), unsere Reaktion aber schon bei 200° bis 250°.

Von Interesse ist noch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion (2). Wie man sieht, enthält der aufsteigende Ast der Kurven in Abb. 1 und 2 nicht sehr viele Punkte. Immerhin haben wir versucht, nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungswärme zu ermitteln. Die logarithmischen Graden sind leidlich parallel und ergeben eine scheinbare Aktivierungswärme von rund 23 kcal. Die wahre Aktivierungswärme muß natürlich um die Adsorptionswärme des Stickoxyduls größer sein.

Eine weitere Bestätigung erfährt unsere Auffassung durch die Messungen bei variierter Strömungsgeschwindigkeit. Für ein vom Gasgemisch durchströmtes Rohr, in dessen Mitte sich freischwebend der Katalysator befindet, haben Schwab und Drikos (loc. cit.) die Gleichung (3) abgeleitet und experimentell bestätigt:

$$Rg = c(k_1 + k_2 v) \frac{v}{v + k_1 + k_2 v}. \tag{3}$$

Sie beruht auf folgenden Vorgängen:

$$\underset{c}{\text{Frischgas}} \xrightarrow{v} \underset{x}{\text{Ofengas}}, \tag{4}$$

$$\underset{x}{\text{Ofengas}} \xrightarrow{k_1} \text{Reaktionsprodukt}, \tag{5}$$

---

[1]) G.-M. Schwab und H. Schultes, Z. physik. Chem. (B) 9 (1930) 265.

$$\underset{x}{\text{Ofengas}} \xrightarrow{k_2 v} \text{Reaktionsprodukt}, \tag{6}$$

$$\underset{x}{\text{Ofengas}} \xrightarrow{v} \text{Abgas}. \tag{7}$$

Dabei bedeuten die unter die Bezeichnungen der verschiedenen auftretenden Gasgemische geschriebenen Symbole ihre Konzentrationen an reaktionsfähiger Unterschußkomponente, die an die Pfeile geschriebenen Symbole die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen, v im besonderen die Strömungsgeschwindigkeit. (Deren Änderung durch den Umsatz kann bei unseren kleinen Umsätzen vernachlässigt werden.) Die Vorstellung ist, daß von dem zuströmenden Reaktionsgut $c \cdot v$ ein Teil $x \cdot v$ das Reaktionsgefäß unberührt verläßt, ein Teil $k_1 x$ spontan abreagiert und ein anderer Teil $k_2 v x$ (hier 15%, damals 35%) auf den Katalysator trifft und dort ganz abreagiert. Die Stationaritätsbedingung für x führt zu der obigen Gleichung (3). Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß sie bei kleinem v degeneriert in

$$\lim_{v \to 0} Rg = c \cdot v,$$

bei großen v aber näherungsweise in

$$\lim_{v \to \infty} Rg = c(k_1 + k_2 v),$$

also in einen nicht vom Ursprung ausgehenden linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Strömung. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, gehorchen dieser Gleichung die Geraden V und VI, also genau diejenigen, die den Grenzgraden der Temperaturkurven entnommen sind. Dies ist verständlich, da nur für die Grenzgraden der Transportvorgang (6) geschwindigkeitsbestimmend ist.

Für den aufsteigenden Kurventeil, wo die bisher nicht betrachtete chemische Oberflächenreaktion die Geschwindigkeit bestimmt, haben wir anders zu rechnen:

$$\underset{c}{\text{Frischgas}} \xrightarrow{v} \underset{x}{\text{Ofengas}}, \tag{8}$$

$$\underset{x}{\text{Ofengas}} \xrightarrow{k_3} \text{Reaktionsprodukt}, \tag{9}$$

$$\underset{x}{\text{Ofengas}} \xrightarrow{v} \text{Abgas}, \tag{10}$$

wo $k_3 x$ die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion darstellt. Wir kommen so zu

$$Rg = k_3 c \frac{v}{v + k_3} \tag{11}$$

und zu den degenerierten Gleichungen

$$\lim_{v \to 0} Rg = c \cdot v, \text{ wie oben, und } \lim_{v \to \infty} Rg = k_3 c.$$

Es folgt, daß bei großen Strömungsgeschwindigkeiten für Versuche, die dem aufsteigenden Teil der Temperaturkurve entstammen, die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Strömung wird. Abb. 4 zeigt an den diesem Bereich entstammenden Kurven I bis IV, daß dies tatsächlich der Fall ist. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bestätigt also die aus den Temperatur- und Konzentrationseinflüssen gezogenen Schlüsse vollkommen.

Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos". Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie.

April 1940.

Elastisch-plastische Verformung bei der mechanischen Beanspruchung von Festkörpern.

Von

W. Holzmüller und E. Jenckel.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 40.)

Aufbauend auf den Berechnungen von MAXWELL und KUHN wird die allgemeine Gleichung für die Verformung plastisch-elastischer Festkörper berechnet. Elastische Nachwirkungen und Rückfederung nach Entlastung werden im einzelnen betrachtet und für den Fall, daß zwei oder drei Bindungsmechanismen zur Deutung der Beobachtungen ausreichen, werden die Zusammenhänge zwischen den Materialkonstanten und der zeitlichen Verformung explizit angegeben. Im Anhang werden die an Messungen berechneten Relaxationszeiten des glasigen Selens mitgeteilt.

a) Einleitung.

Bei den meisten amorphen Körpern z. B. bei hochmolekularen Kunst- und Naturstoffen, beobachten wir in einem gewissen Temperaturintervall eine Überlagerung von elastischer und plastischer (viscoser) Verformung, wenn wir diese einer Zug-, Druck- oder Scherspannung unterwerfen. Das mechanische Verhalten eines solchen „elasto-viscosen“ Stoffes hat MAXWELL[1]) für den Fall der Schubbeanspruchung versucht durch die Gleichung

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \cdot G - \frac{S}{\lambda} \tag{1}$$

zu beschreiben. Hier bedeuten S die Spannung, t die Zeit, G den Schubmodul, γ die Verformung und λ eine Konstante, genannt die Relaxationszeit. Das erste Glied in Gleichung (1) gibt den elastischen, das zweite Glied den viscosen Anteil wieder.

Setzt man in Gleichung (1)

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0, \quad \text{so folgt} \quad \frac{dS}{dt} = -\frac{S}{\lambda} \quad \text{und} \quad S = S_0 e^{-(1/\lambda)\cdot t}, \tag{2}$$

worin S_0 die zur Zeit $t = 0$ herrschende Spannung bedeutet. In der Tat beobachtet man ein zunächst rasches, dann langsamer werdendes Abklingen der Spannung mit der Zeit, wenn man etwa einen Stoff im elastoviscosen Zustand zunächst dehnt und dann seine Dehnung festhält.

---

[1]) J. C. MAXWELL, Philos. Mag. (IV) 35 (1867) 134. Philos. Trans. Roy. Soc. London 157 (1867) 49.

Setzt man dagegen in Gleichung (1) $dS/dt = 0$, so folgt

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{S}{G\cdot\lambda} \quad \text{und} \quad \gamma = \gamma_0 + \frac{S}{G\cdot\lambda}\cdot t. \tag{3}$$

Das bedeutet: Beim Anlegen einer konstanten Spannung müßte eine momentane Verformung γ_0, dann ein Fließen mit der konstanten Geschwindigkeit $S/G\cdot\lambda$ (entsprechend einer Viscosität $\eta = G\cdot\lambda$) eintreten. Beim Entfernen der angelegten Spannung müßte ein momentanes Zurückschnellen um γ_0 und dann keine weitere Längenänderung zu beobachten sein (Abb. 1, Kurve 1). Tatsächlich beobachtet man aber bei allen amorphen Stoffen ein allmähliches Anwachsen der elastischen Verformung und ebenso ein langsames Zurückfedern nach

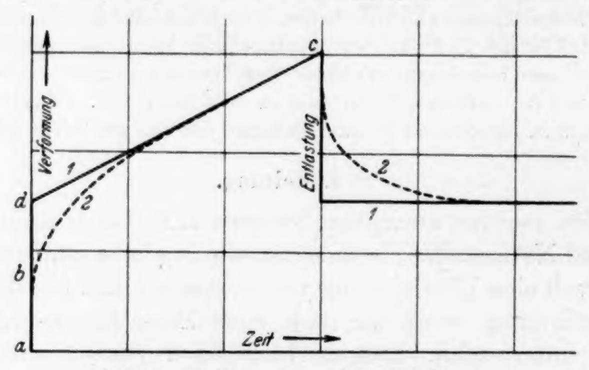


Abb. 1. Verformung und Rückfederung.

Fortnahme der angelegten Spannung, wie es Abb. 1, Kurve 2 wiedergibt. Schon aus dieser qualitativen Beobachtung folgt also zwingend, daß die tatsächlich vorkommenden Stoffe der MAXWELLschen Gleichung nicht gehorchen. Abgesehen von einer Veröffentlichung von K. BENNEWITZ und H. RÖTGER[1]), die während der Abfassung dieser Arbeit erschien, ist hierauf merkwürdigerweise kaum hingewiesen, im Gegenteil wird gelegentlich das zeitliche Abklingen nicht nur der Spannung, sondern auch der Verformung ebenfalls auf die MAXWELLsche Gleichung zurückgeführt. Nun hat W. KUHN[2]) vor einiger Zeit die MAXWELLsche Gleichung durch Einführung mehrerer Relaxationszeiten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots$ von denen jede einem besonderen Bindungsmechanismus entspricht, wesentlich erweitert. An Stelle von Gleichung (2) erhält er

$$S = S_{10}\cdot e^{-(1/\lambda_1)\cdot t} + S_{20}\cdot e^{-(1/\lambda_2)\cdot t} + \cdots \tag{4}$$

[1]) K. BENNEWITZ und H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416. [2]) W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1.

Die zeitliche Änderung der Verformung kann KUHN wohl qualitativ verständlich machen, jedoch hat er nicht hierfür einen der Gleichung (3) entsprechenden Ausdruck angegeben, der auch die Zunahme der Verformung kurz nach Belastung mit einschließt. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

b) Modellmäßige Vorstellung.

Das Verhalten eines MAXWELLschen Körpers sei durch eine Feder und einen in einem Zylinder mit Reibung gleitendem Kolben veranschaulicht (Abb. 2). Dieses Modell bezieht sich auf den Zugversuch, nicht auf den Schubversuch, jedoch ist der Elastizitätsmodul E mit dem Schubmodul G durch die bekannte Beziehung

$$E = 2\,G\,(1 + \mu), \qquad (5)$$

worin μ die POISSONsche Zahl bedeutet, verknüpft. Eine starke Feder entspricht einem großen Wert von E bzw. G, eine starke Zylinderreibung entspricht einer großen Relaxationszeit λ. Ein Modell für den tatsächlich vorkommenden Körper erhält man durch Kombination mehrerer Modelle des MAXWELLschen Körpers mit verschiedenen E und λ, wie es in Abb. 2 für zwei MAXWELLsche Körper wiedergegeben ist. Belastet man dieses Modell mit einem Gewicht P, so beobachtet man eine momentane elastische Dehnung der beiden Federn, die entsprechend ihrer Federkraft das Gewicht anteilmäßig tragen. Die weitere Dehnung mit der Zeit rührt her von der Verschiebung der Kolben in den Zylindern, dabei ändert sich wegen der verschieden starken Reibung und den verschieden langen Kolbenwegen die Verteilung der Last auf die beiden Federn, bis schließlich eine stationäre Lastverteilung erreicht wird. Entfernt man das Gewicht, so schnellen die Federn momentan zurück, jedoch bleibt wegen der verschiedenen Kolbenwege die eine Feder unter Zug, die andere unter Druck und diese Spannungen werden sich mit der Zeit entsprechend der Verschiebbarkeit der Kolben ausgleichen. Wir denken uns also im folgenden den untersuchten Körper aus verschiedenen Sorten von Elementarbereichen zusammengesetzt, die einzeln der MAXWELLschen Gleichung gehorchen.

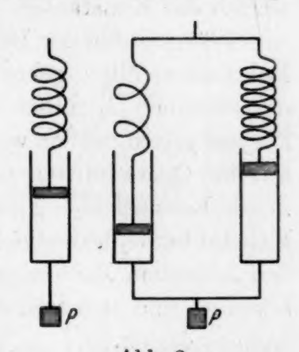


Abb. 2.
Federmodell des plastisch-elastischen Verhaltens.

Wir verwenden den Schubmodul G als elastische Konstante, um unmittelbar an die MAXWELLschen bzw. KUHNschen Rechnungen anzuschließen.

Wir ordnen alle Elementarbereiche nebeneinander und nicht hintereinander an, denn wir können zunächst annehmen, daß unser Versuchskörper aus einer sehr dünnen Scheibe besteht. Wenn wir dann zu beliebig dicken Körpern übergehen, so ergibt sich die Gesamtverformung durch Addition der für die dünnen Scheiben berechneten Verformungen. Durch Hintereinanderschaltung enthält man im übrigen nur einen neuen MAXWELLschen Körper mit anderen Zahlenwerten der Konstanten, aber nicht verschiedenen Verhaltens.

Während bei der Betrachtung von KUHN die durch die einzelnen Relaxationszeiten gekennzeichneten Gebiete ineinander fallen und die einzelnen λ_i immer für den ganzen Querschnitt des Versuchskörpers gelten, wollen wir die Querschnittseinheit aufteilen in Gebiete mit den Querschnitten q_i, für welche in allen Fällen das entsprechende λ_i zur Kennzeichnung dient. Die Einführung zahlreicher elastischer Konstanten G_i bedeutet keine größere Allgemeinheit, würden doch in den folgenden Rechnungen die G_i stets gemeinsam mit den q_i vorkommen und sich von diesen weder rechnerisch noch experimentell trennen lassen.

Die einwirkende Kraft S (S bezieht sich auf die Querschnittseinheit und ist deshalb gleich der Spannung) ist zeitlich konstant, jedoch ist der Anteil $S_i q_i$, der auf den $i$ten Elementarbereich entfällt, zeitlich veränderlich, indem Gebiete mit größeren Relaxationszeiten im Laufe der Zeit größere Schub- bzw. Zugbeanspruchungen aufnehmen, Gebiete mit kleinen Relaxationszeiten jedoch entlastet werden.

Eine ähnliche Vorstellung wurde während der Fertigstellung dieser Arbeit von BENNEWITZ und RÖTGER (loc. cit.) mitgeteilt. Die beiden Autoren greifen jedoch nicht auf die MAXWELLsche Gleichung und die KUHNschen Betrachtungen zurück, sondern gehen unter Verwendung der NEWTONschen Grundgesetze der Mechanik in mathematisch ganz anderer Weise vor.

c) Allgemeine Ableitung der Gleichung für die Verformung bei Beanspruchung mit konstanter Spannung.

Es gilt

$$\sum_{i=1}^{n} S_i q_i = S, \quad \sum_{i=1}^{n} \frac{dS_i}{dt} \cdot q_i = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{n} q_i = 1. \tag{6}$$

Schreiben wir die Gleichung (1) für den $i$ten Elementarbereich auf, so gilt

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} \cdot G - \frac{S_i}{\lambda_i} \tag{7}$$

addieren wir nach Multiplikation mit q_i über alle Elementarbereiche, so ergibt sich bei Beachtung von (6)

$$0 = \frac{d\gamma}{dt} \cdot G - \sum_{i=1}^{n} \frac{S_i \cdot q_i}{\lambda_i}. \tag{8}$$

Berechnen wir $d\gamma/dt$ aus (8) und setzen das Ergebnis in (7) ein, so erhalten wir ein System von linearen Differentialgleichungen[1]):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dS_1}{dt} &= \frac{S_1(q_1-1)}{\lambda_1} + \frac{S_2 \cdot q_2}{\lambda_2} + \frac{S_3 \cdot q_3}{\lambda_3} + \cdots + \frac{S_n \cdot q_n}{\lambda_n},\\
\frac{dS_2}{dt} &= \frac{S_1 \cdot q_1}{\lambda_1} + \frac{S_2(q_2-1)}{\lambda_2} + \frac{S_3 \cdot q_3}{\lambda_3} + \cdots + \frac{S_n \cdot q_n}{\lambda_n},\\
&\;\;\vdots\\
\frac{dS_n}{dt} &= \frac{S_1 \cdot q_1}{\lambda_1} + \frac{S_2 \cdot q_2}{\lambda_2} + \frac{S_3 \cdot q_3}{\lambda_3} + \cdots + \frac{S_n(q_n-1)}{\lambda_n}.
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Als Lösung setzen wir

$$S_1 = a_1 \cdot e^{\varphi_1 t}, \quad S_2 = a_2 \cdot e^{\varphi_2 t} \text{ usw.}$$

Es ergibt sich für die allgemeinste Lösung des Gleichungssystems:

$$\left.\begin{aligned}
S_1 &= h_1 \cdot a_{11} \cdot e^{\varphi_1 \cdot t} + h_2 \cdot a_{12} \cdot e^{\varphi_2 \cdot t} + h_3 a_{13} e^{\varphi_3 \cdot t} + \cdots + h_n a_{1n} e^{\varphi_n \cdot t}\\
S_2 &= h_1 \cdot a_{21} e^{\varphi_1 \cdot t} + h_2 \cdot a_{22} \cdot e^{\varphi_2 \cdot t} + h_3 a_{23} e^{\varphi_3 \cdot t} + \cdots + h_n a_{2n} e^{\varphi_n \cdot t}\\
&\text{usw.}
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Wir haben nun noch die Lösungen für S_1, S_2 ... aus Gleichung (10) in Gleichung (8) einzusetzen, finden dann $d\gamma/dt$ und nach Ausführung der Integration erhalten wir schließlich die folgende Gleichung für die Verformung zu verschiedenen Zeiten:

$$\left.\begin{aligned}
\gamma = &\left(\frac{q_1}{\lambda_1} a_{11} + \frac{q_2}{\lambda_2} a_{21} + \frac{q_3}{\lambda_3} a_{31} + \cdots\right) \frac{h_1 \cdot t}{G}\\
&+ \left(\frac{q_1}{\lambda_1} a_{12} + \frac{q_2}{\lambda_2} a_{22} + \frac{q_3}{\lambda_3} a_{32} + \cdots\right) \frac{h_2 \cdot e^{\varphi_2 t}}{\varphi_2 \cdot G} + \cdots + \text{const.}
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

In den Gleichungen (10) und (11) sind die h_i zunächst willkürliche, jedoch durch eine Grenzbedingung festgelegte Konstanten, die

[1]) Die Auflösung eines solchen Systems linearer Differentialgleichungen ist ausführlich dargestellt in: MADELUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Berlin: J. Springer 1936.

a_{ik} und φ_i werden, wie unten gezeigt wird, bestimmt, dabei sind die φ_i negativ und $\varphi_1=0$. Von dieser Tatsache wurde bei der Festlegung des linearen Gliedes in Gleichung (11) schon Gebrauch gemacht. γ stellt die Verformung pro Längeneinheit des Versuchskörpers dar.

Die φ_i ergeben sich als Lösungen der Determinante:

$$L(\varphi)=\begin{vmatrix} \frac{q_1-1}{\lambda_1}-\varphi & \frac{q_2}{\lambda_2} & \frac{q_3}{\lambda_3}\cdots & \frac{q_n}{\lambda_n} \\ \frac{q_1}{\lambda_1} & \frac{q_2-1}{\lambda_2}-\varphi & \frac{q_3}{\lambda_3}\cdots & \frac{q_n}{\lambda_n} \\ \cdot & \cdot & \cdot\;\cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\;\cdots & \cdot \\ \frac{q_1}{\lambda_1} & \frac{q_2}{\lambda_2} & \frac{q_3}{\lambda_3}\cdots & \frac{q_n-1}{\lambda_n}-\varphi \end{vmatrix}=0 \qquad (12)$$

Indem wir in dieser Determinante entsprechende Vielfache der einzelnen Zeilen zu den übrigen Zeilen addieren und nach den Elementen der letzten Zeilen entwickeln, erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} 0=(1+\lambda_1\varphi)(1+\lambda_2\varphi)\cdots(1+\lambda_n\varphi) \\ \left(\frac{q_1}{1+\varphi\lambda_1}+\frac{q_2}{1+\varphi\lambda_2}+\cdots+\frac{q_n}{1+\varphi\lambda_n}-1\right). \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Man erkennt leicht, daß $\varphi_i \neq -1/\lambda_i$ und $(1+\lambda_i\varphi_i)\neq 0$, so daß

$$\left(\frac{q_1}{1+\varphi\lambda_1}+\frac{q_2}{1+\varphi\lambda_2}+\cdots+\frac{q_n}{1+\varphi\lambda_n}-1\right)=0. \qquad (13\text{a})$$

Indem wir beachten, daß $\sum_{i=1}^{n} q_i=1$, finden wir aus Gleichung (13a) $\varphi_1=0$. Die übrigen $(n-1)$-Werte für φ ergeben sich als Lösungen der Gleichung (13a), die im allgemeinen für $n\geqq 6$ nicht lösbar sein wird. Da die Determinante (12) symmetrisch ist, und alle Glieder reell sind, werden alle φ_i reell.

Die a_{ik} ergeben sich als Lösungen des homogenen Systems:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{q_1-1}{\lambda_1}-\varphi_k\right)a_{1k}+\frac{q_2}{\lambda_2}a_{2k}+\frac{q_3}{\lambda_3}a_{3k}+\cdots+\frac{q_n}{\lambda_n}a_{nk}&=0, \\ \frac{q_1}{\lambda_1}a_{1k}+\left(\frac{q_2-1}{\lambda_2}-\varphi_k\right)a_{2k}+\frac{q_3}{\lambda_3}a_{3k}+\cdots+\frac{q_n}{\lambda_n}a_{nk}&=0, \\ \cdot\qquad\qquad\cdot\qquad\qquad\cdot\quad\cdots\quad\cdot& \\ \cdot\qquad\qquad\cdot\qquad\qquad\cdot\quad\cdots\quad\cdot& \\ \frac{q_1}{\lambda_1}a_{1k}+\frac{q_2}{\lambda_2}a_{2k}+\frac{q_3}{\lambda_3}a_{3k}+\cdots+\left(\frac{q_n-1}{\lambda_n}-\varphi_k\right)a_{nk}&=0. \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Da die Determinante der Koeffizienten verschwindet, scheidet die triviale Lösung $a_{ik} = 0$ aus und wir erhalten als Lösungen die mit dem Faktor $(-1)^{i+k}$ multiplizierten Unterdeterminanten zur Fundamentaldeterminante aus (14). Es ergibt sich

$$a_{ik} = \frac{q_1 (1 + \varphi_k \lambda_2)(1 + \varphi_k \lambda_3) \cdots (1 + \varphi_k \lambda_n)}{(1 + \varphi_k \lambda_i) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \lambda_3 \cdots \lambda_{i-1} \cdot \lambda_{i+1} \cdots \lambda_n}. \tag{15}$$

Da die a_{ik} in den homogenen Gleichungen (14) nur bis auf konstante Faktoren h_k bestimmt sind, vereinfacht sich Gleichung (15) zu

$$a_{ik} = \frac{\lambda_i}{(1 + \varphi_k \cdot \lambda_i)}. \tag{15a}$$

Der Wert h_1 ergibt sich unter Beachtung von $\sum_{i=1}^{n} S_i \cdot q_i = S$ aus Gleichung (10) für $t = \infty$ zu

$$h_1 = \frac{S}{q_1 a_{11} + q_2 a_{21} + q_3 a_{31} + \cdots} = \frac{S}{\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2 + \lambda_3 q_3 + \cdots}. \tag{16}$$

Die Werte $h_2, h_3 \ldots$ bestimmen sich ebenfalls aus Gleichung (10) als Funktionen der a_{ik} und der Bedingung, daß zur Zeit $t = 0$, $S_1 = S_2 = S_3 = \ldots = S$ ist, da unser Versuchskörper durch nur eine elastische Konstante bestimmt ist.

Wir erhalten zur Bestimmung der h_i, das folgende System linearer Gleichungen:

$$S = h_1 \cdot a_{i1} + h_2 a_{i2} + h_3 a_{i3} + \cdots + h_n \cdot a_{in} \; (i = 1, 2, 3 \cdots n).$$

Nach Einsetzen der a_{ik} findet sich für $t = 0$:

$$\left.\begin{array}{l}
S = h_1 \dfrac{\lambda_1}{1 + \varphi_1 \lambda_1} + h_2 \dfrac{\lambda_1}{1 + \varphi_2 \lambda_1} + h_3 \dfrac{\lambda_1}{1 + \varphi_3 \lambda_1} + \cdots + h_n \dfrac{\lambda_1}{1 + \varphi_n \lambda_1}, \\
S = h_1 \dfrac{\lambda_2}{1 + \varphi_1 \lambda_2} + h_2 \dfrac{\lambda_2}{1 + \varphi_2 \lambda_2} + h_3 \dfrac{\lambda_2}{1 + \varphi_3 \lambda_2} + \cdots + h_n \dfrac{\lambda_2}{1 + \varphi_n \lambda_2}, \\
\cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\
\cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\
\cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\
S = h_1 \dfrac{\lambda_n}{1 + \varphi_1 \lambda_n} + h_2 \dfrac{\lambda_n}{1 + \varphi_2 \lambda_n} + h_3 \dfrac{\lambda_n}{1 + \varphi_3 \lambda_n} + \cdots + h_n \dfrac{\lambda_n}{1 + \varphi_n \lambda_n}.
\end{array}\right\} \tag{17}$$

Dividieren wir diese Gleichung durch die entsprechenden λ_i, multiplizieren mit q_i und addieren sämtliche Gleichungen, so erhalten wir unter Beachtung von (13a) folgende Beziehung:

$$\frac{S}{\lambda_1} q_1 + \frac{S}{\lambda_2} q_2 + \cdots + \frac{S}{\lambda_n} q_n = h_1 + h_2 + h_3 + \cdots + h_n. \tag{18}$$

Im einzelnen ergeben sich die h_i aus (17) zu:

$$h_i = \frac{\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{1+\varphi_2\lambda_1} & \cdots & \frac{1}{1+\varphi_{i-1}\lambda_1} & \frac{S}{\lambda_1} & \frac{1}{1+\varphi_{i+1}\lambda_1} & \cdots \\ 1 & \frac{1}{1+\varphi_2\lambda_2} & \cdots & \frac{1}{1+\varphi_{i-1}\lambda_2} & \frac{S}{\lambda_2} & \frac{1}{1+\varphi_{i+1}\lambda_2} & \cdots \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \\ 1 & \cdot & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{1+\varphi_2\lambda_1} & \cdots & \frac{1}{1+\varphi_n\lambda_1} \\ 1 & \frac{1}{1+\varphi_2\lambda_2} & \cdots & \frac{1}{1+\varphi_n\lambda_2} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix}}. \tag{19}$$

Wir setzen nun die berechneten Werte für a_{ik} und h_i in Gleichung (11) ein und bemerken, daß bei Beachtung von Gleichung (13a) sich die Klammerausdrücke

$$\left(\frac{q_1}{\lambda_1} a_{1k} + \frac{q_2}{\lambda_2} a_{2k} + \cdots + \frac{q_n}{\lambda_n} a_{nk}\right)$$

zu 1 reduzieren, so daß Gleichung (11) die einfache Form erhält:

$$\gamma = \frac{h_1 t}{G} + \frac{h_2 e^{\varphi_2 t}}{G\varphi_2} + \cdots + \frac{h_n e^{\varphi_n t}}{G\varphi_n} + \text{const.} \tag{11a}$$

Die Integrationskonstante der Gleichung (11a) ergibt sich durch Bestimmung der Verformung zur Zeit $t = 0$. Nach hinreichend langer Zeit verschwinden in (11a) die Exponentialfunktionen, da die $\varphi_i < 0$; das übrigbleibende lineare Glied gibt das viscose, irreversible Fließen wieder. Der durch die Spannung S dividierte Faktor vor t bedeutet also das Fließvermögen oder die reziproke Viscosität. Aus Gleichung (16 und (11a) erkennt man, daß das Fließvermögen in erster Linie durch die größte Relaxationszeit λ_{max} [besser durch das Produkt $(\lambda_i \cdot q_i)_{max}$] bestimmt ist, während die elastische Nachwirkung in viel komplizierterer Weise [Gleichung (13) und (19)] von den λ_i und q_i abhängen[1]).

[1]) Wie früher gezeigt wurde (E. Jenckel, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 309), nimmt die Viscosität mit sinkender Temperatur nicht nach der zunächst zu erwartenden Formel $\eta = A \cdot e^{Q/RT}$ zu, sondern sehr viel stärker. Es liegt jetzt nahe, nach der gleichen Formel eine Änderung jeder einzelnen Relaxationszeit anzunehmen, also $\lambda_1 = A_1 \cdot e^{Q_1/RT}$. Für hohe Temperaturen (kleine $1/T$) erhält man dann die Steigung der Kurve ($\ln \eta$, $1/T$) zu $(Q_1 + Q_2)/2\,R$ bzw. $(Q_1 + Q_2 + Q_3)/3\,R$ usw., was mit der Erfahrung einer ziemlich kleinen Steigung im Einklang stehen würde. Für tiefe

d) Rückfederung.

Für die Berechnung der Rückfederung nach der Entlastung in Abhängigkeit von der Zeit gelten die gleichen Überlegungen, die zur Ableitung der Gleichung (11) führten. Es ergeben sich demnach die gleichen φ_i- und a_{ik}-Werte wie bei der Belastung. Aus der Formel $\sum_{i=1}^{i=n} S_i \cdot q_i = S$ wird jedoch die Beziehung $\sum_{i=1}^{i=n} S_{ir} \cdot q_i = 0$, wenn wir unter S_{ir} die zurückbleibende Spannung verstehen. Da die Gleichung $\sum_{i=1}^{i=n} S \cdot q_i = S$ für alle beliebig zu wählenden Querschnittsverteilungen Gültigkeit hat, ergibt sich für die Zeit unmittelbar nach Entlastung, die Beziehung:

$$S_{ir} = S_i - S. \tag{20}$$

Beachten wir, daß nach hinreichend langer Zeit der Einfluß der Exponentialfunktionen in Gleichung (10) verschwindet und S_{ir} gegen 0 geht, so gilt bei der Rückfederung:

$$h_{1r} = 0. \tag{21}$$

Aus den Gleichungen (15a), (16) und (10) errechnen sich, wenn die Entlastung nach hinreichend langer Belastungszeit erfolgt, die Anfangsspannungen S_{ir} nach Entlastung zu

$$S_{ir} = \frac{S \cdot \lambda_i}{\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2 + \cdots + \lambda_n q_n} - S. \tag{22}$$

Indem wir diese Werte für die Zeit $t = 0$ in Gleichung (10) einsetzen, erhalten wir eine dem System (17) entsprechende Anzahl linearer Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{S}{\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2 + \cdots + \lambda_n q_n} - \dfrac{S}{\lambda_1} = \dfrac{h_{2r}}{1+\varphi_2\lambda_1} + \dfrac{h_{3r}}{1+\varphi_3\lambda_1} + \cdots + \dfrac{h_{nr}}{1+\varphi_n\lambda_1}, \\ \dfrac{S}{\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2 + \cdots + \lambda_n q_n} - \dfrac{S}{\lambda_2} = \dfrac{h_{2r}}{1+\varphi_2\lambda_2} + \dfrac{h_{3r}}{1+\varphi_3\lambda_2} + \cdots + \dfrac{h_{nr}}{1+\varphi_n\lambda_2}. \\ \quad\cdot \qquad\qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \\ \quad\cdot \qquad\qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \qquad \cdot \end{array}\right\} \tag{17a}$$

Temperaturen (hohe $1/T$) erhält man Q_2/R bzw. Q_3/R, wobei Q_2 bzw. Q_3 die größte aller vorhandenen Aktivierungswärmen vorstellt. Die Beobachtungen zeigen nun, daß die Steigung bei tiefen Temperaturen auf einen Wert anwächst, der rund 100 kcal entspricht. Da eine derartig hohe Aktivierungswärme offenbar unmöglich ist, folgt, daß auch die einzelne Relaxationszeit sich nicht nach dem einfachen Exponentialgesetz ändern kann, sondern daß man die Temperaturabhängigkeit nur durch einen besonderen Ansatz wiedergeben kann, z. B. durch den in der angeführten Arbeit vorgeschlagenen.

Vergleichen wir Gleichung (17a) mit (17), setzen vorher jedoch das Ergebnis für h_1 aus Gleichung (16) in (17) ein und multiplizieren (17a) mit dem entsprechenden λ_i, so erkennen wir, daß die Werte h_{2r}, h_{3r} usw. bis auf das Vorzeichen mit den Werten h_2, h_3 usw. übereinstimmen. Es gilt demnach

$$h_{ir} = -h_i \quad (i = 2, 3, 4 \ldots n). \tag{23}$$

e) Zwei Arten von Elementarbereichen.

Als Beispiel soll nun die Verformung γ (bezogen auf die Längeneinheit des Versuchskörpers) nach Be- und Entlastung berechnet werden für den einfachen Fall, daß unser Versuchskörper durch die Größen λ_1, λ_2, G, q_1 und q_2 gekennzeichnet ist. [Die Berechnung eines Körpers mit nur einer Relaxationszeit ergibt, wie zu erwarten, die MAXWELLsche Gleichung (3)]. Aus Gleichung (13a) finden wir

$$\varphi_1 = 0 \quad \text{und} \quad \varphi_2 = -\frac{q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2}{\lambda_1\lambda_2}.$$

Aus den Gleichungen (16) und (17) folgt:

$$h_1 = \frac{S}{q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{S(1+\varphi_2\lambda_1)(1+\varphi_2\lambda_2)}{\lambda_1\lambda_2\varphi_2}.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (11a) ein, so finden wir für die Verformung nach Belastung die wichtige Beziehung:

$$\gamma = \frac{S\cdot t}{(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)G} - \frac{S q_1 q_2(\lambda_1-\lambda_2)^2}{G(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)^2}\, e^{\varphi_2 t} + \text{const.}$$

Da zur Zeit $t=0$, $\gamma_0 = S/G$ ist, bestimmt sich die Integrationskonstante zu

$$\text{const} = \frac{S}{G} + \frac{S}{G}\,\frac{(\lambda_1-\lambda_2)^2}{(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)^2}.$$

Für die Verformung ergibt sich demnach

$$\gamma = \frac{S}{G} + \frac{S}{G}\cdot\frac{t}{(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)} + \frac{S}{G}\,\frac{(\lambda_1-\lambda_2)^2 q_1 q_2}{(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)^2}\left(1 - e^{-[(q_1\lambda_1 + q_2\lambda_2)/\lambda_1\lambda_2]\cdot t}\right). \tag{24}$$

Diese Formel geht für $\lambda_1 = \lambda_2$ in die MAXWELLsche Gleichung (3) über, sie entspricht für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ der empirischen Formel von TAYLOR, MCNAMARA und SHERMAN[1])[2]) für Silicatgläser und deckt sich mit der auf ganz andere Weise gefundenen Beziehung von BENNEWITZ und RÖTGER[3]). Sie gibt auch das Verhalten des glasigen Selens (vgl. Anhang) hinreichend gut wieder.

---

[1]) N. W. TAYLOR, E. P. MCNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass. Techn. (83) 21 (1937) 61. [2]) Beobachtungsmaterial und Erläuterungen hierzu auch bei A. SMEKAL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 286. [3]) K. BENNEWITZ und H. RÖTGER, loc. cit.

Betrachten wir die Rückfederung nach Entlastung, so ergibt sich im Fall einer Relaxationszeit das Verschwinden der Spannung und damit das Aufhören des Fließens sofort nach Entlastung, wie es Abb. 1, Kurve 1 wiedergibt. Handelt es sich jedoch um zwei Bindungsmechanismen, dann erhalten wir für die Verformung nach der Entlastung die Beziehung:

$$\gamma_r = \frac{S(\lambda_1 - \lambda_2)^2 \cdot q_1 q_2}{G(q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2)^2} \cdot e^{-[(\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2)/\lambda_1 \lambda_2] \cdot t} + \text{const},$$

welche sich bei Beachtung von Gleichung (24) und (21) sehr schnell ergibt. Wählen wir unser Koordinatensystem so, daß unmittelbar vor Entlastung $\gamma = 0$ gesetzt wird, dann ergibt sich folgende Integrationskonstante:

$$\text{const} = -\frac{S}{G} - \frac{S}{G} \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)^2 q_1 q_2}{(q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2)^2}.$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß die momentane elastische Rückfederung $\gamma_{0r} = -S/G$ beträgt. Für das Zurückfließen nach Entlastung ergibt sich demnach die Formel:

$$\gamma_r = -\frac{S}{G} - \frac{S(\lambda_1 - \lambda_2)^2 q_1 q_2}{G(q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2)^2} \left(1 - e^{-[(q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2)/\lambda_1 \lambda_2] \cdot t}\right). \tag{25}$$

f) Drei Arten von Elementarbereichen.

Man findet für diesen Fall aus Gleichung (13a):

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1 &= 0, \\
\varphi_2 &= -\frac{1}{2}\left(\frac{q_1 + q_2}{\lambda_3} + \frac{q_1 + q_3}{\lambda_2} + \frac{q_2 + q_3}{\lambda_1}\right) \\
&\quad + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{q_1 + q_2}{\lambda_3} + \frac{q_1 + q_3}{\lambda_2} + \frac{q_2 + q_3}{\lambda_1}\right)^2 - \frac{q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2 + q_3 \lambda_3}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}}, \\
\varphi_3 &= -\frac{1}{2}\left(\frac{q_1 + q_2}{\lambda_3} + \frac{q_1 + q_3}{\lambda_2} + \frac{q_2 + q_3}{\lambda_1}\right) \\
&\quad - \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{q_1 + q_2}{\lambda_3} + \frac{q_1 + q_3}{\lambda_2} + \frac{q_2 + q_3}{\lambda_1}\right)^2 - \frac{q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2 + q_3 \lambda_3}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}}.
\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Gleichungen (19) und (16) liefern

$$\left.\begin{aligned}
h_1 &= \frac{S}{\lambda_1 q_1 + \lambda_2 q_2 + \lambda_3 q_3} = \frac{S}{\varphi_2 \varphi_3 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}, \\
h_2 &= \frac{S(1 + \varphi_2 \lambda_1)(1 + \varphi_2 \lambda_2)(1 + \varphi_2 \lambda_3)}{\varphi_2 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 (\varphi_2 - \varphi_3)}, \\
h_3 &= \frac{S(1 + \varphi_3 \lambda_1)(1 + \varphi_3 \lambda_2)(1 + \varphi_3 \lambda_3)}{\varphi_3 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 (\varphi_3 - \varphi_2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die Bedingung, daß zur Zeit $t = 0$ die Verformung $\gamma_0 = S/G$ beträgt, ergibt die Integrationskonstante zu

$$\text{const} = \frac{S}{G} - \frac{h_2}{G \varphi_2} - \frac{h_3}{G \cdot \varphi_3}.$$

Damit erhalten wir

$$\gamma = \frac{S}{G} + \frac{h_1 \cdot t}{G} + \frac{h_2}{G \cdot \varphi_2}(e^{\varphi_2 t} - 1) + \frac{h_3}{G \cdot \varphi_3}(e^{\varphi_3 t} - 1). \tag{28}$$

Für das Rückfließen gilt bei Beachtung von Gleichung (21) und (23) und Festlegung des Koordinatensystems wie oben die Beziehung:

$$\gamma_r = -\frac{S}{G} - \frac{h_2}{G\varphi_2}(e^{\varphi_2 t} - 1) - \frac{h_3}{G \cdot \varphi_3}(e^{\varphi_3 t} - 1). \tag{29}$$

g) Auswertung experimenteller Kurven.

Es wird sich sehr häufig darum handeln, aus den gemessenen Verformungen, die ohne Schwierigkeit die Kenntnis der Werte φ_2, φ_3 usw. sowie der Koeffizienten h_1, h_2, h_3 usw. vermitteln, die Materialkonstanten λ_1, λ_2, λ_3, q_1, q_2, q_3 und G zu errechnen. Wenn die Annahme von zwei Relaxationszeiten eine gute Wiedergabe der Messungen ermöglicht, bestimmen sich [vgl. (11a)] aus Anfangsverformung $\gamma_0 = S/G$, der Neigung $\operatorname{tg}\alpha = h_1/G$ der Kurve nach hinreichend langer Beobachtungszeit, dem auf Grund einer logarithmischen Darstellung bestimmten Exponenten φ_2 und dem Koeffizienten $h_2/\varphi_2 \cdot G = A$ der Exponentialfunktion die gesuchten Materialkonstanten wie folgt:

$$G = \frac{S}{\gamma_0},$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\gamma_0 - A}{\operatorname{tg}\alpha} - \frac{1}{\varphi_2}\right) \pm \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\gamma_0 - A}{\operatorname{tg}\alpha} - \frac{1}{\varphi_2}\right)^2 + \frac{4\gamma_0}{\operatorname{tg}\alpha \cdot \varphi_2}}. \tag{30}$$

Nach Berechnung der beiden λ-Werte finden sich schließlich die entsprechenden Werte für q_1 und q_2 aus den Gleichungen:

$$q_1 + q_2 = 1,$$

$$q_1 \lambda_1 + q_2 \lambda_2 = \frac{\gamma_0}{\operatorname{tg}\alpha}$$

zu

$$q_1 = \frac{(\gamma_0/\operatorname{tg}\alpha) - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad \text{und} \quad q_2 = 1 - q_1.$$

Wird jedoch die gemessene Verformung durch die Gleichung (24) nicht mit genügender Genauigkeit wiedergegeben, dann wird die Einführung einer dritten Relaxationszeit in vielen Fällen zum Ziel führen.

Aus den Gleichungen (27) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 &= \frac{S}{\varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdot h_1} = B, \\ \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 &= \frac{h_1 + h_2 + h_3 - S(\varphi_2 + \varphi_3)}{h_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3} = C, \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 &= \frac{S \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 - h_1(\varphi_2 + \varphi_3) - h_2\varphi_3 - h_3\varphi_2}{h_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3} = D. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Bei Benutzung des Satzes von VIETA finden sich die einzelnen λ_i als Lösungen der Gleichung:

$$\lambda^3 - D\lambda^2 + C\lambda - B = 0. \tag{32}$$

Man wird also in diesem Fall zunächst aus den Messungen die Größen φ_2, φ_3, h_1, h_2, h_3 bestimmen, diese dann in (31) einsetzen und schließlich aus (32) die entsprechenden λ-Werte berechnen.

Die Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines Stoffes durch verhältnismäßig wenige diskrete Relaxationszeiten ist jedoch nur als Annäherung an das wahre Verhalten zu betrachten. Es ist möglich, daß sehr viele Relaxationszeiten entsprechend einer großen Zahl von Bindungsmechanismen nebeneinander vorkommen, daß sich jedoch die λ-Werte um gewisse Mittelwerte häufen. Es dürfte jedoch die Beschreibung des Fließverhaltens durch mehr als drei diskrete Relaxationszeiten die bisher erreichte Meßgenauigkeit der einzelnen Messungen überschreiten.

h) Anhang: Relaxationszeiten des glasigen Selens.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit griffen wir auf frühere Messungen an glasigem Selen zurück[1]), um hieraus dessen Relaxationszeiten zu bestimmen. Ein belasteter Selenglasfaden verlängert sich in der durch Kurve 2, Abb. 1 wiedergegebenen Weise. Um festzustellen, ob zur Beschreibung seines Verhaltens zwei oder drei (oder noch mehr) Relaxationszeiten nötig sind, muß man den Abstand x zwischen der Geraden dc und dem Kurvenzug abc gegen die Zeit auftragen und prüfen, ob sich diese Kurve durch eine oder zwei (oder noch mehr) e-Funktionen wiedergeben läßt. Abb. 3, in der der fragliche Abstand logarithmisch aufgetragen ist, zeigt an

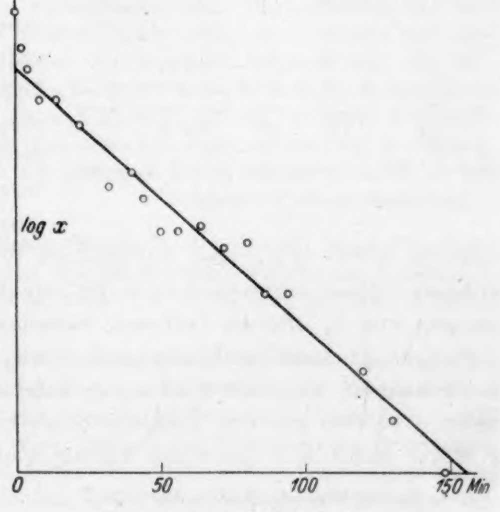


Abb. 3. Elastische Nachwirkung.

[1]) E. JENCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 796.

einem Beispiel von insgesamt etwa 40 Kurven, daß die Punkte sich mit leidlicher Genauigkeit durch eine e-Funktion, also zwei λ-Werte, wiedergeben lassen. Allerdings beobachtet man bei kurzen Zeiten oft eine systematische Abweichung von der logarithmischen Geraden, die auf einen kleinen Anteil einer dritten Relaxationszeit hindeutet, deren Bestimmung aus den vorliegenden Messungen aber unmöglich ist. — Die Messungen wurden bei Zugspannungen von etwa 1 kg/mm² durchgeführt. Mit steigender Spannung nimmt die Viscosität ab[1]), und in etwa dem gleichen Maße ändern sich die entsprechenden Relaxationszeiten, die jedoch im einzelnen hier nicht mitgeteilt werden sollen.

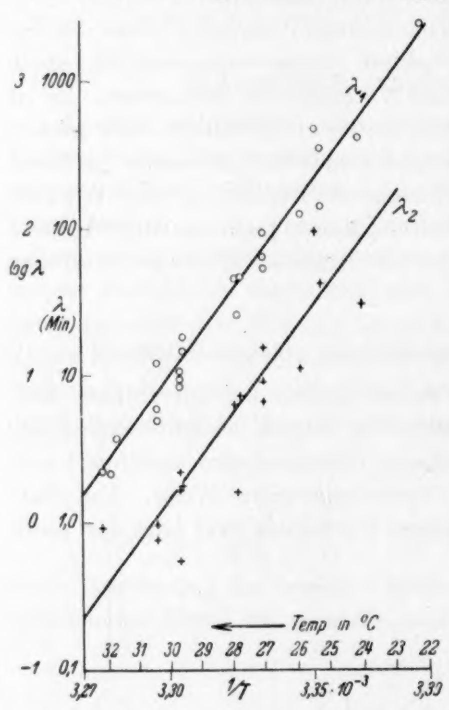


Abb. 4. Relaxationszeiten λ_1 und λ_2 gegen die reziproke Temperatur.

Zur Berechnung der beiden λ-Werte entnimmt man aus der gemessenen Kurve die Strecke $ab = ad - bd$ (der Punkt b ist nur in der logarithmischen Darstellung zu bestimmen), die Steigung tg α längs der Geraden dc, die Steigung $-\varphi_2$ der logarithmischen Geraden und dem Abschnitt der Geraden auf der logarithmischen Achse, der der Strecke $bd = A$ entspricht. Die erwähnten früheren Messungen wurden zur Bestimmung der Viscosität durchgeführt. Daher sind die Werte tg α genau, während die Werte φ_2, A und besonders γ_0 streuen. Daher schwanken auch die berechneten λ-Werte, zumal diejenigen von λ_2, die als Differenz berechnet werden. Immerhin läßt Abb. 4 die Temperaturabhängigkeit von λ_1 und auch von λ_2 ganz deutlich erkennen. Man darf wohl sagen, daß beide Relaxationszeiten beim Selen etwa den gleichen Temperaturkoeffizienten haben und daß die λ-Werte selbst sich um einen Faktor 5 bis 10 unterscheiden.

[1]) E. Jenckel, Kolloid-Z. **84** (1938).

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochem.

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 38: Thallium. Lieferung 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 186 S. 2 Abb. im Text. Geh. 29.— RM.

Mit gewohnter Sorgfalt sind das Vorkommen, Darstellung und Reinigung des Metalles sowie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben und die Analysenmethoden ausführlich behandelt.

Gleichzeitig mit dieser Lieferung erscheint ein kostenlos abgegebener Probeband des Gmelinschen Handbuches, der Probebruchstücke einzelner Elemente wie *K, Cs, Mg, Al, Fe, Pt,* Patentsammlungen enthält und einen guten Einblick in diese Schatzkammer des modernen chemischen Wissens eröffnet.

v. Wartenberg.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen A, Lieferung 9. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 126 S. 57 Abb. im Text. Geh. 58.— RM.

In Abschluß der Behandlung des metallischen Eisens werden die Legierungen mit Elementen der zweiten bis fünften Gruppe des periodischen Systems besprochen, worunter die technisch so wichtigen mit *Zn, Al, Si, Ti* und *V*. Selbstverständlich sind die Hauptsache die vielen sorgfältigen, den neuesten, wenn auch mitunter nicht endgültigen, Ansichten entsprechenden Zustandsdiagramme.

Wie im beigegebenen Vorwort erläutert, ist beim Eisen die Fülle des Materiales größer gewesen als zuerst geschätzt, so daß sich die Redaktion während der beinahe zehnjährigen Bearbeitung zu einer Planänderung entschließen mußte und den Teil A, das metallische Eisen, in drei Abschnitten erledigte, von denen zwei mit fast 2000 Seiten mit dieser Lieferung abgeschlossen sind. Dankenswerterweise sind diesen Abschnitten nicht nur die üblichen Inhaltsverzeichnisse, sondern auch ausführliche Sachverzeichnisse beigegeben. Erst hierdurch bekommt man eine Vorstellung von der Unmenge des Stoffes, der nicht nur quellenmäßig nachgewiesen, sondern wirklich verarbeitet ist. Es ist begreiflich, daß die Redaktion mit berechtigtem Stolz darauf hinweist, daß ein solches Unternehmen nicht nur in Deutschland, sondern auch im Ausland mit lebhaftem Dank begrüßt wird.

v. Wartenberg.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 59: Eisen F I, Lieferung 1. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 160 S. 30 Abb. im Text. 2 Tafeln. Geh. 26.— RM.

Der Teil F des Abschnittes Eisen im Handbuche, der eine für den Praktiker passende Zusammenstellung der analytischen Bestimmung der Fremdstoffe im Eisen sein soll, teilt sich in I für nichtmetallische Elemente (inklusive *Mn*) und II für metallische. Die vorliegende erste Lieferung von I bespricht die Probenahme, den Nachweis von *O, N* und *H* nach den vom physikalisch-chemischen Standpunkt häufig äußerst interessanten Methoden, wie sie etwa in den letzten 30 Jahren entwickelt sind. *v. Wartenberg.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 67: Iridium. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1939. 196 S. Geh. 34.— RM.

Diese Lieferung der Beschreibung der Platinmetalle enthält die Eigenschaften des Metalles und seiner Verbindungen. Sehr eingehend und übersichtlich ist die Darstellung der zahlreichen komplexen Amminverbindungen.

v. Wartenberg.

A. Bouwers, Elektrische Höchstspannungen. Technische Physik in Einzeldarstellungen, herausgegeben von W. Meissner und G. Holst. Bd. I. Berlin: Julius Springer 1939. 333 S. 239 Abb. Brosch. 29.40 RM., geb. 31.20 RM.

Mit diesem Buch wird der erste Band einer neuen Serie von Einzeldarstellungen der technischen Physik herausgegeben, die nach dem Vorwort der Herausgeber einem Mangel abhelfen soll, den der technische Physiker empfindet, wenn er sich in ein Gebiet einarbeiten soll. Es ist besonders erfreulich, daß für den ersten Band gerade ein Gebiet ausgewählt wurde, das für viele im Mittelpunkt des Interesses steht; denn die außerordentlich rasche Entwicklung der Kernphysik mit ihren verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten hat viele Laboratorien veranlaßt, den Bau einer Hochspannungsanlage in Angriff zu nehmen. Daneben ist auch die Röntgentechnik in den letzten Jahren zu Spannungen bis 1 Million Volt übergegangen. Höchstspannungen — darunter werden Spannungen von wenigstens einigen 100 kV verstanden — finden ihre Anwendung weiter bei der elektrischen Kraftübertragung, und seit langem wurden sie zu Prüfzwecken für Isoliermaterial in Industrielaboratorien herangezogen. Der Verfasser, der seit vielen Jahren als Leiter der Röntgenforschungslaboratorien der Philips-Werke, Eindhoven tätig ist, hat selbst viele wertvolle Beiträge zur Entwicklung der Hochspannungstechnik geleistet. Durch seine langjährige Tätigkeit in einem der besten Industrielaboratorien ist es ihm möglich gewesen, viele praktische Erfahrungen zu sammeln. Gerade diese eigenen praktischen Erfahrungen, von denen der Verfasser an vielen Stellen des Buches berichtet, sind es, die das Buch so besonders wertvoll machen. Es wird dadurch für jeden technischen und experimentellen Physiker, der vor die Aufgabe einer Höchstspannungsanlage gestellt wird zum guten Berater, den er gerne jederzeit bei allen Fragen heranzieht.

In seinem Aufbau ist das Buch in sechs Abschnitte eingeteilt, die folgende Überschriften tragen: 1. Methoden zur Erzeugung hoher Spannungen. 2. Elektrische Felder. 3. Isolatoren. 4. Bauelemente von Hochspannungsanlagen. 5. Die Messung der Höchstspannungen. 6. Anwendungen von Höchstspannungen.

Im ersten Abschnitt finden alle Methoden Erwähnung, die je zur Erzeugung von Hochspannungen ausgeführt oder vorgeschlagen wurden. Eine eingehende Würdigung findet hier auch das Zyklotron, obwohl es nicht der Erzeugung von Höchstspannungen, sondern der Erreichung hoher Teilchengeschwindigkeiten dient. Der zweite Abschnitt „Elektrische Felder" zeigt die Methoden zur Bestimmung des Feldverlaufes und deren Ergebnisse für eine große Zahl praktischer Fälle. Der dritte Abschnitt beschäftigt sich zunächst mit dem Durchschlag in Gasen, festen und flüssigen Isolatoren und weiterhin mit den technischen Isolierstoffen und ihren Eigenschaften. Der vierte Abschnitt bringt viele praktische Erfahrungen

beim Bau von Widerständen, Kondensatoren, Gleichrichtern usw. Es folgt der fünfte Abschnitt über die Messung der Höchstspannungen nach den verschiedenen Methoden. Der letzte Abschnitt führt dann kurz in die mannigfaltigen Anwendungsgebiete der Höchstspannung ein. Hier werden besonders die technischen Anwendungen in der Kraftübertragung und Materialprüfung, ferner die Erzeugung und Anwendung der Röntgenstrahlen und zuletzt die Anwendung in der Kernphysik besprochen. Auch hier sind für jeden Leser eine Fülle interessanter Dinge zu finden.

Das Buch ist mit einer großen Zahl gut ausgewählter Bilder versehen, die viele interessante Ansichten der neuesten Anlagen in Amerika und Europa zeigen. Durch seine aktuelle Darstellung aller interessierenden Fragen der Hochspannungstechnik wird das Buch sicher viele Freunde finden. *W. Gentner.*

Josef Mika, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. XLII. Band der Sammlung: Die deutsche Analyse, herausgegeben von W. Böttger-Hannover. Mit 19 Abbildungen und 4 Tabellen. Ferd. Enke, Stuttgart 1939. Geh. 18.— RM., geb. 19.60 RM.

Bei dem lebhaften Interesse, dessen sich heute bei einer Reihe von Autoren der Ausbau der Mikromaßanalyse erfreut, und bei der vielseitigen Nutzanwendung, die Chemiker, Mediziner, Biologen und andere Naturwissenschaftler heute bereits aus ihr ziehen, entspricht es unbedingt einem Bedürfnis, diese, bisher noch in Originalarbeiten verstreut behandelte neue Methodik in einer handlichen, sowohl Grundlagen wie Arbeitsanweisungen vermittelnden Monographie zusammenzufassen. Bei der die von W. Böttger geleitete Sammlung kennzeichnenden glücklichen Wahl der Mitarbeiter hat sich in J. Mika für diese Darstellung ein Autor gefunden, der auf dem Gebiete der Mikromaßanalyse schon durch eine Fülle wertvoller Originalbeiträge bestens bekannt geworden ist.

Der Verfasser beabsichtigt nicht, handbuchartig all das mit Vollständigkeit zu registrieren, was an dieser Methodik bisher gearbeitet worden ist; er will vielmehr das Grundsätzliche und Wesenseigene der Mikromaßanalyse, die ja etwas durchaus anderes ist, als eine auf verkleinertes Gerät übertragene Makromethodik, ausführlicher entwickeln, darunter vor allem auch die hier gebräuchlichen Prinzipien der Endpunktsbestimmung (Farbindikation und deren Fehler, potentiometrische und konduktometrische Indizierung); will weiterhin die besonderen, zu Mikrotitrationen erforderlichen technischen Hilfsmittel, insbesondere die Mikromaßgeräte und deren Handhabung eingehend und kritisch erörtern und endlich in einem speziellen Teil eine nach instruktiven Gesichtspunkten ausgewählte Reihe praktischer Anwendungsbeispiele aus der Neutralisations-, Redox- und Komplexbildungs- und Fällungsanalyse darlegen.

Mit dem vorliegenden Bande ist aus berufenster Feder eine auf reicher Erfahrung aufgebaute, gründlich durchgearbeitete und in klaren Linien abgefaßte ausgezeichnete Monographie der weiteren Fachwelt geschenkt worden, die in bester Weise berufen erscheint, den Analytiker in die Mikromaßanalyse einzuführen und ihn bei deren Anwendung in vielfältigster Hinsicht zu beraten.

Heinrich Menzel.

Autorenregister von Band 186.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

